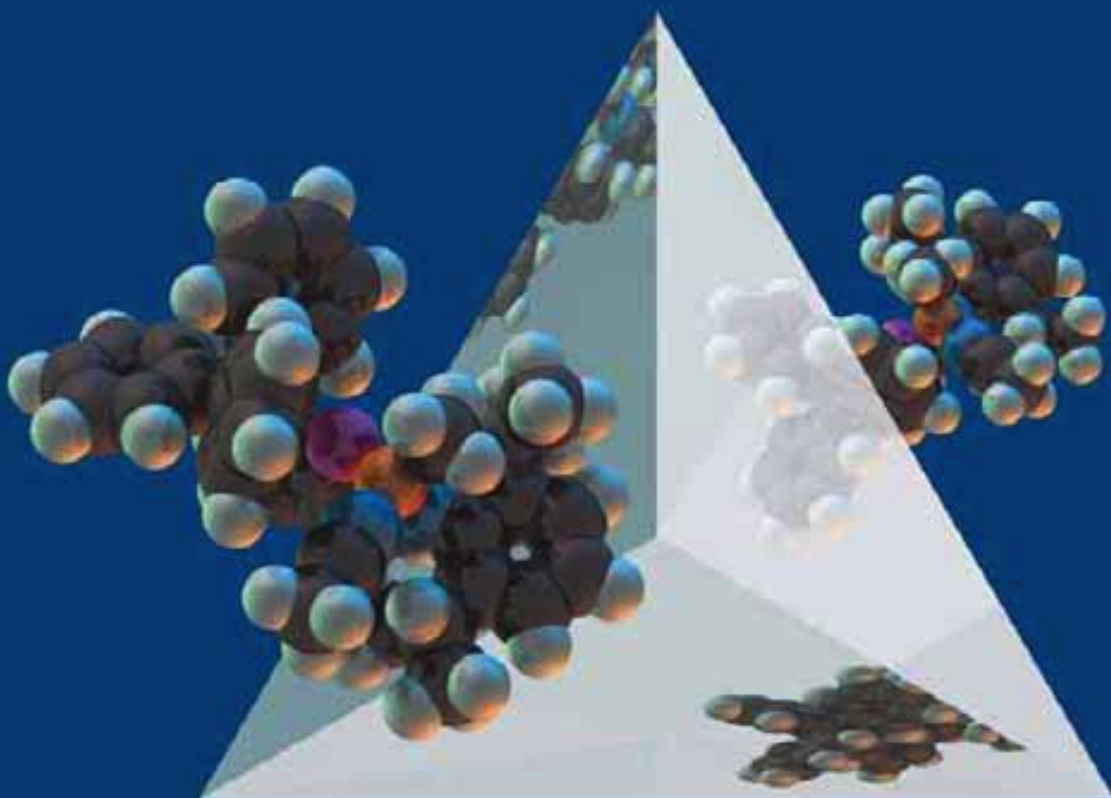


# QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL

Novena edición



**Brown LeMay Bursten**

PEARSON  
Prentice  
Hall

®



## LISTA DE ELEMENTOS CON SUS SÍMBOLOS Y PESOS ATÓMICOS

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	227.03 <sup>a</sup>	Francio	Fr	87	223.02 <sup>a</sup>	Polonio	Po	84	208.98 <sup>a</sup>
Aluminio	Al	13	26.981538	Gadolinio	Gd	64	157.25	Potasio	K	19	39.0983
Americio	Am	95	243.06 <sup>b</sup>	Galio	Ga	31	69.723	Praseodimio	Pr	59	140.90765
Antimonio	Sb	51	121.760	Germanio	Ge	32	72.64	Prometio	Pm	61	145 <sup>a</sup>
Argón	Ar	18	39.948	Hafnio	Hf	72	178.49	Protactinio	Pa	91	231.03588
Arsénico	As	33	74.92160	Hasio	Hs	108	269.13 <sup>a</sup>	Radio	Ra	88	226.03 <sup>a</sup>
Astato	At	85	209.99 <sup>a</sup>	Helio	He	2	4.002602	Radón	Rn	86	222.02 <sup>a</sup>
Azufre	S	16	32.065	Hidrógeno	H	1	1.00794	Renio	Re	75	186.207
Bario	Ba	56	137.327	Hierro	Fe	26	55.845	Rodio	Rh	45	102.90550
Berilio	Be	4	9.012182	Holmio	Ho	67	164.93032	Rubidio	Rb	37	85.4678
Berkelio	Bk	97	247.07 <sup>a</sup>	Indio	In	49	114.818	Rutenio	Ru	44	101.07
Bismuto	Bi	83	208.98038	Iridio	Ir	77	192.217	Rutherfordio	Rf	104	261.11 <sup>a</sup>
Bohrio	Bh	107	264.12 <sup>a</sup>	Iterbio	Yb	70	173.04	Samario	Sm	62	150.36
Boro	B	5	10.811	Itrio	Y	39	88.90585	Seaborgio	Sg	106	266 <sup>a</sup>
Bromo	Br	35	79.904	Lantano	La	57	138.9055	Selenio	Se	34	78.96
Cadmio	Cd	48	112.411	Lawrencio	Lr	103	262.11 <sup>a</sup>	Silicio	Si	14	28.0855
Calcio	Ca	20	40.078	Litio	Li	3	6.941	Sodio	Na	11	22.989770
Californio	Cf	98	251.08 <sup>a</sup>	Lutecio	Lu	71	174.967	Talio	Tl	81	204.3833
Carbono	C	6	12.0107	Magnesio	Mg	12	24.3050	Tantalo	Ta	73	180.9479
Cerio	Ce	58	140.116	Manganeso	Mn	25	54.938049	Tecnecio	Tc	43	98 <sup>a</sup>
Cesio	Cs	55	132.90545	Meitnerio	Mt	109	268.14 <sup>a</sup>	Telurio	Te	52	127.60
Circonio	Zr	40	91.224	Mendelevio	Md	101	258.10 <sup>a</sup>	Terbio	Tb	65	158.92534
Cloro	Cl	17	35.453	Mercurio	Hg	80	200.59	Titanio	Ti	22	47.867
Cobalto	Co	27	58.933200	Molibdeno	Mo	42	95.94	Torio	Th	90	232.0381
Cobre	Cu	29	63.546	Neodimio	Nd	60	144.24	Tulio	Tm	69	168.93421
Criptón	Kr	36	83.80	Neón	Ne	10	20.1797	Tungsteno	W	74	183.84
Cromo	Cr	24	51.9961	Neptunio	Np	93	237.05 <sup>a</sup>	Uranio	U	92	238.02891
Curio	Cm	96	247.07 <sup>a</sup>	Niobio	Nb	41	92.90638	Vanadio	V	23	50.9415
Disprosio	Dy	66	162.50	Niquel	Ni	28	58.6934	Xenón	Xe	54	131.293
Dubnio	Db	105	262.11 <sup>a</sup>	Nitrógeno	N	7	14.0067	Yodo	I	53	126.90447
Einsteinio	Es	99	252.08 <sup>a</sup>	Nobelio	No	102	259.10 <sup>a</sup>	Zinc	Zn	30	65.39
Erbio	Er	68	167.259	Oro	Au	79	196.96655	*b		110	271.15 <sup>a</sup>
Escandio	Sc	21	44.955910	Osmio	Os	76	190.23	*b		111	272.15 <sup>a</sup>
Estatío	Sn	50	118.710	Oxígeno	O	8	15.9994	*b		112	277 <sup>a</sup>
Estroncio	Sr	38	87.62	Paladio	Pd	46	106.42	*b		114	285 <sup>a</sup>
Europio	Eu	63	151.964	Plata	Ag	47	107.8682	*b		116	289 <sup>a</sup>
Fermio	Fm	100	257.10 <sup>a</sup>	Platino	Pt	78	195.078				
Fluor	F	9	18.9984032	Plomo	Pb	82	207.2				
Fósforo	P	15	30.973761	Plutonio	Pu	94	244.06 <sup>a</sup>				

<sup>a</sup> Masa del isótopo más longevo o importante.

<sup>b</sup> Los nombres de los elementos del 110 en adelante todavía no se deciden.

## IONES COMUNES

### Iones positivos (cationes)

1+	Mercurio(II) o mercurico ( $\text{Hg}^{2+}$ )	Hidróxido ( $\text{OH}^-$ )
Amonio ( $\text{NH}_4^+$ )	Níquel(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ )	Hidruro ( $\text{H}^-$ )
Cesio ( $\text{Cs}^+$ )	Plomo(II) o plumboso ( $\text{Pb}^{2+}$ )	Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )
Cobre(I) o cuproso ( $\text{Cu}^+$ )	Zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ )	Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ )
Hidrógeno ( $\text{H}^+$ )	3+	Perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ )
Litio ( $\text{Li}^+$ )	Aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ )	Permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ )
Plata ( $\text{Ag}^+$ )	Cromo(III) o crómico ( $\text{Cr}^{3+}$ )	Tiocianato ( $\text{SCN}^-$ )
Potasio ( $\text{K}^+$ )	Hierro(III) o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ )	Yoduro ( $\text{I}^-$ )
Sodio ( $\text{Na}^+$ )		2-
2+	<b><u>Iones negativos (aniones)</u></b>	Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )
Bario ( $\text{Ba}^{2+}$ )	1-	Cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )
Cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ )	Acetato ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ )	Dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )
Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Bromuro ( $\text{Br}^-$ )	Hidrógeno fosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )
Cobalto(II) o cobaltoso ( $\text{Co}^{2+}$ )	Cianuro ( $\text{CN}^-$ )	Óxido ( $\text{O}^{2-}$ )
Cobre(II) o cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ )	Clorato ( $\text{ClO}_3^-$ )	Peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ )
Cromo(II) o cromoso ( $\text{Cr}^{2+}$ )	Cloruro ( $\text{Cl}^-$ )	Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
Estaño(II) o estanoso ( $\text{Sn}^{2+}$ )	Dihidrógeno fosfato	Sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ )
Estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ )	( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )	Sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ )
Hierro(II) o ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )	Fluoruro ( $\text{F}^-$ )	3-
Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	Hidrógeno carbonato o	Arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ )
Manganeso(II) o manganoso	bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )	Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )
( $\text{Mn}^{2+}$ )	Hidrógeno sulfito o bisulfito	
Mercurio(I) o mercuroso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ )	( $\text{HSO}_3^-$ )	

## CONSTANTES FUNDAMENTALES\*

Unidad de masa atómica	1 uma	= $1.66053873 \times 10^{-24}$ g
	1 g	= $6.02214199 \times 10^{23}$ uma
Número de Avogadro	$N$	= $6.02214199 \times 10^{23}$ /mol
Constante de Boltzmann	$k$	= $1.3806503 \times 10^{-23}$ J/K
Carga del electrón	$e$	= $1.602176462 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F$	= $9.64853415 \times 10^4$ C/mol
Constante de los gases	$R$	= $0.082058205$ L-atm/mol-K = $8.314472$ J/mol-K
Masa del electrón	$m_e$	= $5.485799 \times 10^{-4}$ uma = $9.10938188 \times 10^{-28}$ g
Masa del neutrón	$m_n$	= $1.0086649$ uma = $1.67492716 \times 10^{-24}$ g
Masa del protón	$m_p$	= $1.0072765$ uma = $1.67262158 \times 10^{-24}$ g
Pi	$\pi$	= $3.1415927$
Constante de Planck	$h$	= $6.62606876 \times 10^{-34}$ J-s
Velocidad de la luz	$c$	= $2.99792458 \times 10^8$ m/s

\* Hay una lista de constantes fundamentales en el sitio Web del National Institute of Standards and Technology: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>

# Química

## La ciencia central

Novena edición

Theodore L. Brown

University of Illinois at Urbana-Champaign

H. Eugene LeMay, Jr.

University of Nevada, Reno

Bruce E. Bursten

The Ohio State University

Julia R. Burdge

Florida Atlantic University

### TRADUCCIÓN

**M. en C. Héctor Escalona y García**

Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma  
de México

**M. en C. Roberto Escalona García**

Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma  
de México

### REVISIÓN TÉCNICA

**Rosa Ma. González Muradás**

**Myrna Carrillo Chávez**

**Elizabeth Nieto Calleja**

**Pilar Montagut Bosque**

**María del Carmen Sansón Ortega**

Facultad de Química,  
Sección de Química General  
Universidad Nacional Autónoma  
de México

**Irma Lía Botto**

Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata  
Argentina

**José Clemente Reza García**

Departamento de Ciencias Básicas  
Escuela Superior de Ingeniería  
Química e Industrias Extractivas  
Instituto Politécnico Nacional

**José Salvador Pantoja Magaña**

Departamento de Ciencias Básicas  
Instituto Tecnológico y de Estudios  
Superiores de Monterrey  
Campus Estado de México

**Niko Hilje Quirós**

Escuela de Química  
Universidad de Costa Rica

**Eduardo Minero Torres**

Escuela de Química  
Universidad de Costa Rica

**Silvia Ponce López**

Departamento de Química  
Instituto Tecnológico y de Estudios  
Superiores de Monterrey  
Campus Monterrey

**Enrique Solís García**

Departamento de Ciencias Básicas  
Instituto Tecnológico y de Estudios  
Superiores de Monterrey  
Campus Ciudad de México

**Marisol Tejos Rebolledo**

Pontificia Universidad Católica  
de Valparaíso, Chile



**BROWN THEODORE L., y cols.**

**Química. La ciencia central**

PEARSON EDUCACIÓN, México, 2004

ISBN: 970-26-0468-0

Área: Universitarios

Formato: 21 × 27 cm

Páginas: 1152

Authorized translation from the English language edition, entitled *Chemistry The Central Science, Ninth Edition*, by Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten and Julia R. Burdge, published by Pearson Education, Inc., publishing as PRENTICE HALL, INC., Copyright © 2003. All rights reserved.  
ISBN 0-13-066997-0

Traducción autorizada de la edición en idioma inglés, titulada *Chemistry The Central Science, Ninth Edition*, por Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten y Julia R. Burdge, publicada por Pearson Education, Inc., publicada como PRENTICE-HALL INC., Copyright © 2003. Todos los derechos reservados.

Esta edición en español es la única autorizada.

#### Edición en español

Editor: Guillermo Trujano Mendoza

e-mail: [guillermo.trujano@pearsoned.com](mailto:guillermo.trujano@pearsoned.com)

Editor de desarrollo: Jorge Bonilla Talavera

Supervisor de producción: José D. Hernández Garduño

#### Edición en inglés

Senior Editor: Nicole Folchetti

Media Editor: Paul Draper

Art Director: Heather Scott

Assistant Art Director: John Christiana

Executive Managing Editor: Kathleen Schiaparelli

Assistant Managing Editor, Science Media: Nicole Bush

Assistant Managing Editor, Science Supplements: Dinah Thong

Development Editor, Text: John Murdzek

Development Editor, Media: Anne Madura

Project Manager: Kristen Kaiser

Media Production Editor: Richard Barnes

Supplements Production Editor: Natasha Wolfe

Art Editor: Thomas Benfatti

Editorial Assistants: Nancy Bauer/Eliana Ortiz

Photo Editor: Debbie Hewitson

Senior Marketing Manager: Steve Sartori

Creative Director: Carole Anson

Director, Creative Services: Paul Belfanti

Manufacturing Manager: Trudy Pisciotto

Assistant Manufacturing Manager: Michael Bell

Editor in Chief, Physical Science: John Challice

Editor in Chief, Development: Ray Mullaney

Vice President, Production and Manufacturing: David W. Riccardi

Interior Design: Judith A. Matz-Coniglio

Photo Researcher: Truitt & Marshall

Art Studio: Artworks: Senior Manager: Patty Burns/Production Manager: Ronda Whitson

Manager, Production Technologies: Matthew Haas/Project Coordinator: Connie Long

Illustrators: Royce Copenheaver, Jay McElroy, Daniel

Knopsnyder, Mark Landis, Jonathan Derk

Quality Assurance: Stacy Smith, Pamela Taylor, Timothy Nguyen

Contributing Art Studio: Precision Graphics

Cover Art: Ken Eward, Biografx

Cover Designer: Joseph Sengotta

Production Services/Composition: Preparé, Inc.

NOVENA EDICIÓN, 2004

D.R. © 2004 por Pearson Educación de México, S.A. de C.V.

Atacomulco 500-5to. piso

Industrial Atoto

53519 Naucalpan de Juárez, Edo. de México

E-mail: [editorial.universidades@pearsoned.com](mailto:editorial.universidades@pearsoned.com)

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

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

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

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



ISBN 970-26-0468-0

Impreso en México. *Printed in Mexico.*

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 - 07 06 05 04

---

A nuestros estudiantes, cuyo entusiasmo y curiosidad tantas veces nos han inspirado, y cuyas preguntas y sugerencias a veces nos han enseñado.

# Resumen de contenido



Prefacio xxii

Guía del estudiante para usar este texto xxxii

Acerca de los autores xxxvii

- 1 Introducción: materia y medición 1
- 2 Átomos, moléculas e iones 34
- 3 Estequiometría: cálculos con fórmulas y ecuaciones químicas 74
- 4 Reacciones acuosas y estequiometría de disoluciones 112
- 5 Termoquímica 152
- 6 Estructura electrónica de los átomos 198
- 7 Propiedades periódicas de los elementos 236
- 8 Conceptos básicos de los enlaces químicos 274
- 9 Geometría molecular y teorías de enlace 314
- 10 Gases 364
- 11 Fuerzas intermoleculares, líquidos y sólidos 406
- 12 Materiales modernos 450
- 13 Propiedades de las disoluciones 484
- 14 Cinética química 524
- 15 Equilibrio químico 574
- 16 Equilibrios ácido-base 612
- 17 Aspectos adicionales de los equilibrios acuosos 660
- 18 Química ambiental 702
- 19 Termodinámica química 734
- 20 Electroquímica 776
- 21 Química nuclear 830
- 22 Química de los no metales 866
- 23 Metales y metalurgia 918
- 24 Química de los compuestos de coordinación 948
- 25 Química de la vida: química orgánica y biológica 982

Apéndices

A Operaciones matemáticas 1034

B Propiedades del agua 1040

C Magnitudes termodinámicas de una selección de sustancias a 298.15 K (25°C) 1041

D Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas 1044

E Potenciales estándar de reducción a 25°C 1046

Respuestas a ejercicios seleccionados A-1

Glosario G-1

Créditos de fotografías P-1

Índice I-1

# Contenido

Prefacio xxii

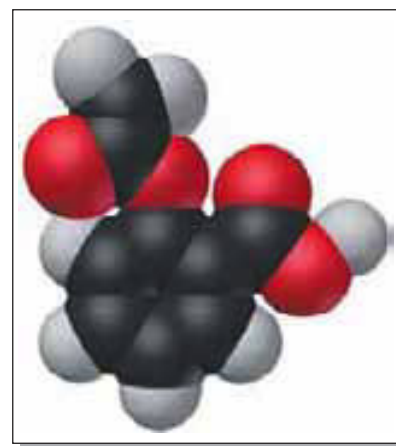
Guía del estudiante para usar este libro xxxii

Acerca de los autores xxxvii

## 1 Introducción: materia y medición 1

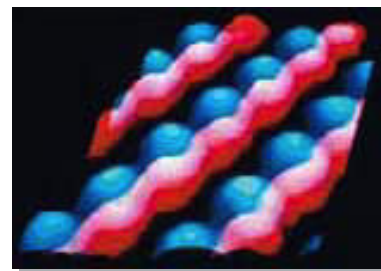
- 1.1 El estudio de la química 2  
La perspectiva molecular de la química 2 ¿Por qué estudiar química? 3
- 1.2 Clasificaciones de la materia 5  
Estados de la materia 5 Sustancias puras 6 Elementos 6  
Compuestos 7 Mezclas 8
- 1.3 Propiedades de la materia 9  
Cambios físicos y químicos 10 Separación de mezclas 11
- 1.4 Unidades de medición 13  
Unidades SI 14 Longitud y masa 14 Temperatura 15 Unidades  
derivadas del SI 16 Volumen 16 Densidad 17
- 1.5 Incertidumbre en las mediciones 20  
Precisión y exactitud 21 Cifras significativas 21 Cifras significativas en  
cálculos 22
- 1.6 Análisis dimensional 24  
Uso de dos o más factores de conversión 26 Conversiones en que  
intervienen volúmenes 26  
*Resumen y términos clave 28 Ejercicios 29 Ejercicios con el CD-ROM 33*

La química en acción La química y la industria química 4  
Una perspectiva más detallada El método científico 13  
La química en acción La química en las noticias 18  
Estrategias en química Cómo estimar las respuestas 25  
Estrategias en química La importancia de la práctica 28



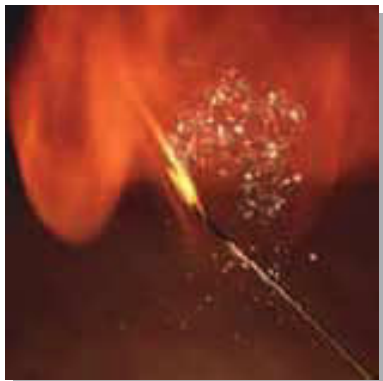
## 2 Átomos, moléculas y iones 34

- 2.1 La teoría atómica de la materia 36
- 2.2 El descubrimiento de la estructura atómica 37  
Rayos catódicos y electrones 37 Radiactividad 38 El átomo nuclear 39
- 2.3 La visión moderna de la estructura atómica 41  
Isótopos, números atómicos y números de masa 43
- 2.4 Pesos atómicos 44  
La escala de masa atómica 44 Masa atómica promedio 44
- 2.5 La tabla periódica 46
- 2.6 Moléculas y compuestos moleculares 49  
Moléculas y fórmulas químicas 49 Fórmulas moleculares y empíricas 50  
Representación de moléculas 51
- 2.7 Iones y compuestos iónicos 52  
Predicción de las cargas iónicas 53 Compuestos iónicos 54
- 2.8 Nombrando a los compuestos inorgánicos 56  
Nombres y fórmulas de compuestos iónicos 57 Nombres y fórmulas  
de ácidos 61 Nombres y fórmulas de compuestos moleculares binarios 62
- 2.9 Algunos compuestos orgánicos simples 62  
Alcanos 63 Algunos derivados de los alcanos 63  
*Resumen y términos clave 65 Ejercicios 66 Ejercicios con el CD-ROM 73*





Una perspectiva más detallada	Fuerzas básicas	42
Una perspectiva más detallada	El espectrómetro de masas	45
Una perspectiva más detallada	Glenn Seaborg y la historia del seaborgio	49
Química y vida	Elementos necesarios para los organismos vivos	55
Estrategias en química	Reconocimiento de patrones	56



### 3 Estequiometría: cálculos con fórmulas y ecuaciones químicas 74

- 3.1 Ecuaciones químicas 76
- 3.2 Algunos patrones sencillos de reactividad química 80  
Reacciones de combinación y descomposición 80 Combustión en aire 82
- 3.3 Pesos formularios 83  
Pesos formularios y moleculares 84 Composición porcentual a partir de fórmulas 84
- 3.4 El mol 86  
Masa molar 87 Interconversión de masas, moles y números de partículas 89
- 3.5 Fórmulas empíricas a partir de análisis 91  
Fórmula molecular a partir de la fórmula empírica 93 Análisis por combustión 94
- 3.6 Información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas 95
- 3.7 Reactivos limitantes 99  
Rendimientos teóricos 102  
*Resumen y términos clave 103 Ejercicios 104 Ejercicios con el CD-ROM 111*

Estrategias en química	Resolución de problemas	85
La química en acción	El CO <sub>2</sub> y el efecto invernadero	98

### 4 Reacciones acuosas y estequiometría de disoluciones 112

- 4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas 114  
Propiedades electrolíticas 114 Compuestos iónicos en agua 115  
Compuestos moleculares en agua 115 Electrólitos fuertes y débiles 116
- 4.2 Reacciones de precipitación 117  
Reglas de solubilidad para compuestos iónicos 118 Reacciones de intercambio (metátesis) 119 Ecuaciones iónicas 120
- 4.3 Reacciones ácido-base 121  
Ácidos 121 Bases 122 Ácidos y bases fuertes y débiles 122 Cómo identificar electrólitos fuertes y débiles 123 Reacciones de neutralización y sales 124 Reacciones ácido-base con formación de gases 126
- 4.4 Introducción a las reacciones de oxidación-reducción 128  
Oxidación y reducción 128 Números de oxidación 128 Oxidación de metales con ácidos y sales 130 La serie de actividad 131
- 4.5 Concentraciones de disoluciones 134  
Molaridad 134 Cómo expresar la concentración de un electrólito 135  
Interconversión de molaridad, moles y volumen 136 Dilución 137
- 4.6 Estequiometría de disoluciones y análisis químico 139  
Titulaciones 140  
*Resumen y términos clave 144 Ejercicios 145 Ejercicios con el CD-ROM 151*

La química en acción	Antiácidos	127
Una perspectiva más detallada	El aura del oro	133
Estrategias en química	Análisis de reacciones químicas	134



## 5 Termoquímica 152

- 5.1 La naturaleza de la energía 154
    - Energía cinética y potencial 154
    - Unidades de energía 155
    - Sistemas y entornos 155
    - Transferencia de energía: trabajo y calor 156
  - 5.2 Primera ley de la termodinámica 158
    - Energía interna 158
    - Relación entre  $\Delta E$  y calor y trabajo 159
    - Procesos endotérmicos y exotérmicos 160
    - Funciones de estado 161
  - 5.3 Entalpía 163
  - 5.4 Entalpías de reacción 166
  - 5.5 Calorimetría 169
    - Capacidad calorífica y calor específico 169
    - Calorimetría a presión constante 170
    - Bomba calorimétrica (calorimetría a volumen constante) 171
  - 5.6 Ley de Hess 174
  - 5.7 Entalpías de formación 176
    - Empleo de entalpías de formación para calcular entalpías de reacción 178
  - 5.8 Alimentos y combustibles 180
    - Alimentos 181
    - Combustibles 183
    - Otras fuentes de energía 184
- Resumen y términos clave 187   Ejercicios 188   Ejercicios con el CD-ROM 196*

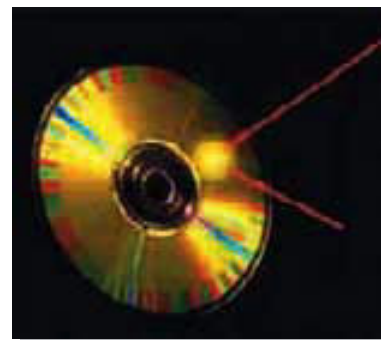
Una perspectiva más detallada   Energía, entalpía y trabajo  $P$ - $V$  164  
 Estrategias en química   Empleo de la entalpía como guía 168  
 Química y vida   Regulación de la temperatura del cuerpo humano 173  
 La química en acción   El automóvil híbrido 185



## 6 Estructura electrónica de los átomos 198

- 6.1 La naturaleza ondulatoria de la luz 200
  - 6.2 Energía cuantizada y fotones 202
    - Objetos calientes y cuantización de la energía 202
    - El efecto fotoeléctrico y los fotones 203
  - 6.3 Espectros de líneas y modelo de Bohr 205
    - Espectros de líneas 206
    - Modelo de Bohr 207
    - Los estados de energía del átomo de hidrógeno 208
    - Limitaciones del modelo de Bohr 209
  - 6.4 El comportamiento ondulatorio de la materia 210
    - El principio de incertidumbre 211
  - 6.5 Mecánica cuántica y orbitales atómicos 212
    - Orbitales y números cuánticos 213
  - 6.6 Representaciones de orbitales 215
    - Los orbitales  $s$  215
    - Los orbitales  $p$  216
    - Los orbitales  $d$  y  $f$  217
  - 6.7 Átomos con muchos electrones 218
    - Orbitales y sus energías 218
    - Espín del electrón y el principio de exclusión de Pauli 218
  - 6.8 Configuraciones electrónicas 220
    - Regla de Hund 221
    - Configuraciones electrónicas abreviadas 223
    - Metales de transición 223
    - Los lantánidos y actínidos 224
  - 6.9 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica 225
    - Configuraciones electrónicas anómalas 228
- Resumen y términos clave 229   Ejercicios 230   Ejercicios con el CD-ROM 235*

Una perspectiva más detallada   Medición y el principio de incertidumbre 212  
 Una perspectiva más detallada   Pruebas experimentales del espín de los electrones 219  
 Química y vida   Espín nuclear e imágenes por resonancia magnética 220





## 7 Propiedades periódicas de los elementos 236

- 7.1 Desarrollo de la tabla periódica 238
- 7.2 Carga nuclear efectiva 239
- 7.3 Tamaño de los átomos y de los iones 241  
Tendencias periódicas en los radios atómicos 243 Tendencias en los tamaños de los iones 243
- 7.4 Energía de ionización 246  
Variaciones en las energías sucesivas de ionización 246 Tendencias periódicas en las energías de ionización 247 Configuraciones electrónicas de iones 249
- 7.5 Afinidades electrónicas 250
- 7.6 Metales, no metales y metaloides 252  
Metales 253 No metales 255 Metaloides 256
- 7.7 Tendencias de grupo de los metales activos 256  
Grupo 1A: los metales alcalinos 256 Grupo 2A: los metales alcalino-térreos 260
- 7.8 Tendencias de grupo de no metales selectos 261  
Hidrógeno 261 Grupo 6A: el grupo del oxígeno 261 Grupo 7A: los halógenos 262 Grupo 8A: los gases nobles 263  
*Resumen y términos clave 265 Ejercicios 266 Ejercicios con el CD-ROM 272*

Química y vida El tamaño de los iones es importante 245

Química y vida El inusitado desarrollo de los fármacos de litio 259

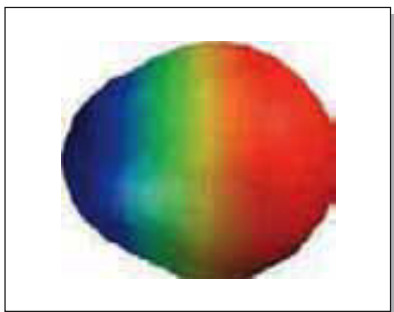
## 8 Conceptos básicos de los enlaces químicos 274

- 8.1 Enlaces químicos, símbolos de Lewis y la regla del octeto 276  
Símbolos de Lewis 276 La regla del octeto 276
- 8.2 Enlaces iónicos 277  
Aspectos energéticos de la formación de enlaces iónicos 278 Configuración electrónica de iones de los elementos representativos 280 Iones de metales de transición 281 Iones poliatómicos 282
- 8.3 Enlaces covalentes 282  
Estructuras de Lewis 283 Enlaces múltiples 284
- 8.4 Polaridad de los enlaces y electronegatividad 285  
Electronegatividad 285 Electronegatividad y polaridad de los enlaces 286 Momentos dipolares 287 Tipos de enlace y nomenclaturas 290
- 8.5 Cómo dibujar estructuras de Lewis 290  
Carga formal 292
- 8.6 Estructuras de resonancia 295  
Resonancia en el benceno 297
- 8.7 Excepciones a la regla del octeto 298  
Número impar de electrones 298 Menos de un octeto 298 Más de un octeto 299
- 8.8 Fuerza de los enlaces covalentes 300  
Entalpías de enlace y entalpías de reacción 302 Fuerza de los enlaces y longitud de los enlaces 305  
*Resumen y términos clave 306 Ejercicios 307 Ejercicios con el CD-ROM 313*

Una perspectiva más detallada Cálculo de energías de red: el ciclo Born-Haber 280

Una perspectiva más detallada Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales 294

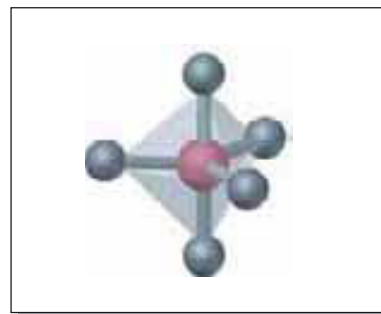
La química en acción Los explosivos y Alfred Nobel 304



## 9 Geometría molecular y teorías de enlace 314

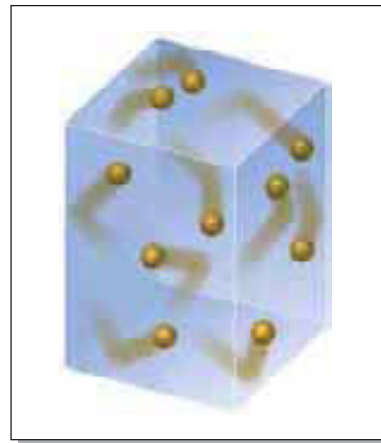
- 9.1 Formas moleculares 316
  - 9.2 El modelo RPECV 318
    - Efecto de los electrones no enlazantes y de los enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace 323
    - Moléculas con capas de valencia expandidas 323
    - Forma de moléculas más grandes 326
  - 9.3 Forma y polaridad de las moléculas 328
  - 9.4 Enlaces covalentes y traslape de orbitales 330
  - 9.5 Orbitales híbridos 331
    - Orbitales híbridos  $sp$  332
    - Orbitales híbridos  $sp^2$  y  $sp^3$  333
    - Hibridación de orbitales  $d$  334
    - Resumen 336
  - 9.6 Enlaces múltiples 338
    - Enlaces  $\pi$  deslocalizados 340
    - Conclusiones generales 343
  - 9.7 Orbitales moleculares 343
    - La molécula de hidrógeno 343
    - Orden de enlace 345
  - 9.8 Moléculas diatómicas del segundo periodo 346
    - Orbitales moleculares para  $Li_2$  y  $Be_2$  346
    - Orbitales moleculares de orbitales atómicos  $2p$  347
    - Configuraciones electrónicas desde  $B_2$  hasta  $Ne_2$  348
    - Configuraciones electrónicas y propiedades moleculares 350
    - Moléculas diatómicas heteronucleares 352
    - Resumen y términos clave 355
    - Ejercicios 356
    - Ejercicios con el CD-ROM 363
- Química y vida La química de la visión 342

La química en acción Colorantes orgánicos 353



## 10 Gases 364

- 10.1 Características de los gases 366
  - 10.2 Presión 367
    - Presión atmosférica y el barómetro 367
  - 10.3 Las leyes de los gases 370
    - La relación presión-volumen: ley de Boyle 371
    - La relación temperatura-volumen: ley de Charles 372
    - La relación cantidad-volumen: ley de Avogadro 373
  - 10.4 La ecuación del gas ideal 375
    - Relación entre la ecuación del gas ideal y las leyes de los gases 377
  - 10.5 Otras aplicaciones de la ecuación del gas ideal 379
    - Densidades de los gases y masa molar 379
    - Volúmenes de gases en reacciones químicas 381
  - 10.6 Mezclas de gases y presiones parciales 383
    - Presiones parciales y fracciones molares 384
    - Obtención de gases sobre agua 385
  - 10.7 Teoría cinética-molecular 386
    - Aplicación a las leyes de los gases 388
  - 10.8 Efusión y difusión moleculares 389
    - Ley de efusión de Graham 390
    - Difusión y trayectoria libre media 392
  - 10.9 Gases reales: desviaciones respecto al comportamiento ideal 393
    - La ecuación de van der Waals 394
- Resumen y términos clave 397    Ejercicios 398    Ejercicios con el CD-ROM 405



- Química y vida Presión arterial 370

Estrategias en química Cálculos en los que intervienen muchas variables 377

La química en acción Tuberías de gas 382

Una perspectiva más detallada La ecuación del gas ideal 389

La química en acción Separaciones de gases 392



## 11 Fuerzas intermoleculares, líquidos y sólidos 406

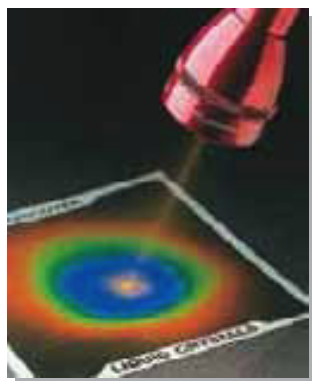
- 11.1 Comparación molecular de líquidos y sólidos 408
- 11.2 Fuerzas intermoleculares 409  
Fuerzas ion-dipolo 410 Fuerzas dipolo-dipolo 410 Fuerzas de dispersión de London 411 Puentes de hidrógeno 413 Comparación de fuerzas intermoleculares 416
- 11.3 Algunas propiedades de los líquidos 418  
Viscosidad 418 Tensión superficial 418
- 11.4 Cambios de fase 419  
Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase 420 Curvas de calentamiento 421 Temperatura y presión críticas 423
- 11.5 Presión de vapor 425  
Explicación de la presión de vapor en el nivel molecular 425 Volatilidad, presión de vapor y temperatura 426 Presión de vapor y punto de ebullición 426
- 11.6 Diagramas de fases 427  
Los diagramas de fases de  $H_2O$  y  $CO_2$  429
- 11.7 Estructuras de sólidos 430  
Celdas unitarias 430 La estructura cristalina del cloruro de sodio 432 Empaquetamiento compacto de esferas 434
- 11.8 Enlaces en los sólidos 435  
Sólidos moleculares 437 Sólidos de red covalente 437 Sólidos iónicos 438 Sólidos metálicos 440
- Resumen y términos clave 441 Ejercicios 442 Ejercicios con el CD-ROM 449*

Una perspectiva más detallada Tendencias en los puentes de hidrógeno 416  
La química en acción Extracción con fluidos supercríticos 424  
Una perspectiva más detallada La ecuación de Clausius-Clapeyron 427  
Una perspectiva más detallada Difracción de rayos X por cristales 436  
Una perspectiva más detallada Buckybola 439

## 12 Materiales modernos 450

- 12.1 Cristales líquidos 452  
Tipos de fases líquido-cristalinas 452
- 12.2 Polímeros 456  
Polimerización por adición 456 Polimerización por condensación 457  
Tipos de polímeros 458 Estructuras y propiedades físicas de los polímeros 459  
Enlaces cruzados en los polímeros 460
- 12.3 Biomateriales 463  
Características de los biomateriales 464 Biomateriales poliméricos 464  
Ejemplos de aplicaciones de biomateriales 465
- 12.4 Materiales cerámicos 467  
Procesamiento de materiales cerámicos 468 Materiales cerámicos compuestos 469 Aplicaciones de los materiales cerámicos 470
- 12.5 Superconductividad 470  
Óxidos cerámicos superconductores 471 Nuevos superconductores 472
- 12.6 Películas delgadas 473  
Usos de las películas delgadas 474 Formación de películas delgadas 474
- Resumen y términos clave 476 Ejercicios 477 Ejercicios con el CD-ROM 483*

La química en acción Pantallas de cristal líquido 455  
La química en acción Reciclaje de plásticos 458  
La química en acción Hacia el automóvil de plástico 462  
La química en acción Alcance de las torres para telefonía celular 473  
La química en acción Recubrimientos de diamante 476



## 13 Propiedades de las disoluciones 484

- 13.1 El proceso de disolución 486  
Cambios de energía y formación de disoluciones 487 Formación de disoluciones, espontaneidad y desorden 489 Formación de disoluciones y reacciones químicas 490
- 13.2 Disoluciones saturadas y solubilidad 491
- 13.3 Factores que afectan la solubilidad 492  
Interacciones soluto-disolvente 492 Efectos de presión 495 Efectos de la temperatura 497
- 13.4 Formas de expresar la concentración 497  
Porcentaje en masa, ppm y ppb 498 Fracción molar, molaridad y molalidad 499 Conversión de unidades de concentración 500
- 13.5 Propiedades coligativas 502  
Abatimiento de la presión de vapor 502 Elevación del punto de ebullición 504 Abatimiento del punto de congelación 506 Ósmosis 507 Determinación de la masa molar 509
- 13.6 Coloides 511  
Coloides hidrofílicos e hidrofóbicos 513 Eliminación de partículas coloidales 514  
*Resumen y términos clave 517 Ejercicios 518 Ejercicios con el CD-ROM 523*

Una perspectiva más detallada Hidratos 490  
Química y vida Vitaminas solubles en grasas y en agua 494  
Química y vida Gases de la sangre y buceo profundo 496  
Una perspectiva más detallada Soluciones ideales con dos o más componentes volátiles 503  
Una perspectiva más detallada Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos 511  
Química y vida Anemia drepanocítica 515

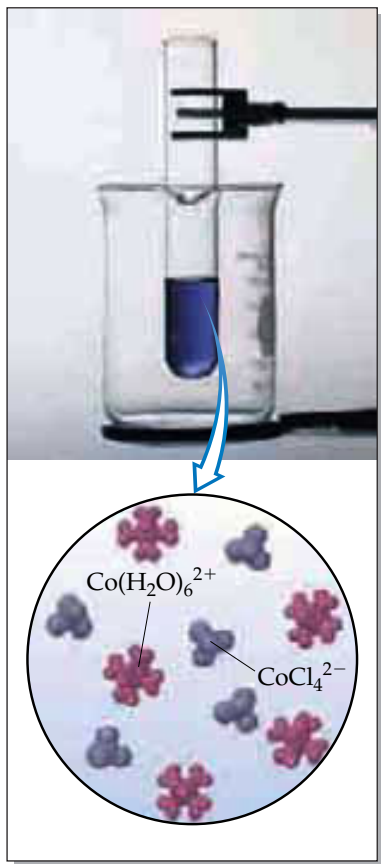


## 14 Cinética química 524

- 14.1 Factores que influyen en las velocidades de reacción 526
- 14.2 Velocidades de reacción 527  
Cambio de la velocidad con el tiempo 528 Velocidades de reacción y estequiometría 530
- 14.3 Concentración y velocidad 532  
Exponentes de la ecuación de velocidad 533 Unidades de las constantes de velocidad 535 Uso de las velocidades iniciales para determinar el orden de reacción en las ecuaciones de velocidad 535
- 14.4 Cambio de la concentración con el tiempo 537  
Reacciones de primer orden 537 Reacciones de segundo orden 539 Vida media 541
- 14.5 Temperatura y velocidad 543  
Modelo de colisiones 543 Factor de orientación 544 Energía de activación 544 Ecuación de Arrhenius 546 Cómo determinar la energía de activación 547
- 14.6 Mecanismos de reacción 549  
Pasos elementales 549 Mecanismos de pasos múltiples 549 Ecuaciones de velocidad para pasos elementales 551 Ecuaciones de velocidad de mecanismos de pasos o etapas múltiples 552 Mecanismos con un paso inicial rápido 553
- 14.7 Catálisis 555  
Catálisis homogénea 556 Catálisis heterogénea 557 Enzimas 559  
*Resumen y términos clave 563 Ejercicios 564 Ejercicios con el CD-ROM 573*

Una perspectiva más detallada Uso de métodos espectroscópicos para medir velocidades de reacción 532  
La química en acción Bromuro de metilo en la atmósfera 542  
La química en acción Convertidores catalíticos 559  
Química y vida Fijación de nitrógeno y nitrogenasa 561





## 15 Equilibrio químico 574

- 15.1 Concepto de equilibrio 577
- 15.2 Constante de equilibrio 578  
Magnitud de las constantes de equilibrio 582 Sentido de la ecuación química y  $K_{eq}$  583 Otras formas de manipular ecuaciones químicas y valores de  $K_{eq}$  584 Unidades de las constantes de equilibrio 586
- 15.3 Equilibrios heterogéneos 586
- 15.4 Cálculo de constantes de equilibrio 588
- 15.5 Aplicaciones de las constantes de equilibrio 590  
Predicción del sentido de la reacción 591 Cálculo de concentraciones en el equilibrio 592
- 15.6 Principio de Le Châtelier 594  
Cambios de concentración de reactivos o productos 594 Efectos de los cambios de volumen y presión 596 Efecto de los cambios de temperatura 598 Efecto de los catalizadores 601  
*Resumen y términos clave* 604 *Ejercicios* 604 *Ejercicios con el CD-ROM* 611

La química en acción El proceso Haber 579

La química en acción Control de las emisiones de óxido nítrico 603

## 16 Equilibrios ácido-base 612

- 16.1 Ácidos y bases: un breve repaso 614
- 16.2 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry 614  
El ion  $H^+$  en agua 614 Reacciones de transferencia de protones 615 Pares conjugados ácido-base 616 Fuerza relativa de ácidos y bases 618
- 16.3 Autodisociación del agua 620  
Producto iónico del agua 620
- 16.4 La escala de pH 621  
Otras escalas "p" 624 Medición del pH 624
- 16.5 Ácidos y bases fuertes 625  
Ácidos fuertes 625 Bases fuertes 626
- 16.6 Ácidos débiles 627  
Cálculo de  $K_a$  a partir del pH 629 Cálculo del pH con base en  $K_a$  630 Ácidos polipróticos 634
- 16.7 Bases débiles 636  
Tipos de bases débiles 637
- 16.8 Relación entre  $K_a$  y  $K_b$  639
- 16.9 Propiedades ácido-base de las disoluciones de sales 641  
Capacidad de un anión para reaccionar con agua 641 Capacidad de un catión para reaccionar con agua 642 Efecto combinado del catión y el anión en disolución 642
- 16.10 Comportamiento ácido-base y estructura química 644  
Factores que influyen en la fuerza de los ácidos 644 Ácidos binarios 645 Oxiácidos 645 Ácidos carboxílicos 647
- 16.11 Ácidos y bases de Lewis 648  
Iones metálicos 650  
*Resumen y términos clave* 652 *Ejercicios* 653 *Ejercicios con el CD-ROM* 659

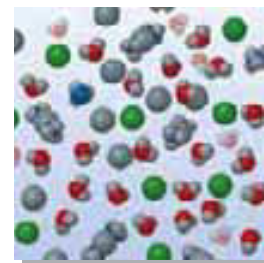
La química en acción Aminas y clorhidratos de amina 640

Química y vida Comportamiento anfótero de los aminoácidos 649

## 17 Aspectos adicionales de los equilibrios acuosos 660

- 17.1 Efecto del ion común 662
- 17.2 Disoluciones amortiguadoras 664  
Acción y composición de las disoluciones amortiguadoras 664 Capacidad amortiguadora y pH 666 Adición de ácidos o bases fuertes a disoluciones amortiguadoras 668
- 17.3 Titulaciones ácido-base 671  
Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte 671 Titulaciones de ácido débil con base fuerte 673 Titulaciones de ácidos polipróticos 677
- 17.4 Equilibrios de solubilidad 678  
Constante del producto de solubilidad,  $K_{ps}$  678 Solubilidad y  $K_{ps}$  679
- 17.5 Factores que afectan a la solubilidad 681  
Efecto del ion común 681 Solubilidad y pH 683 Formación de iones complejos 686 Anfoterismo 689
- 17.6 Precipitación y separación de iones 690  
Precipitación selectiva de iones 691
- 17.7 Análisis cualitativo de elementos metálicos 692  
*Resumen y términos clave* 696 *Ejercicios* 697 *Ejercicios con el CD-ROM* 701

Química y vida La sangre como disolución amortiguadora 669  
Una perspectiva más detallada Limitaciones de los productos de solubilidad 682  
Química y vida Hundimientos 684  
Química y vida Caries dental y fluoruración 688



## 18 Química ambiental 702

- 18.1 La atmósfera de la Tierra 704  
Composición de la atmósfera 705
- 18.2 Las regiones exteriores de la atmósfera 706  
Fotodisociación 706 Fotoionización 707
- 18.3 El ozono de la atmósfera superior 708  
Reducción de la capa de ozono 710
- 18.4 Química de la troposfera 711  
Compuestos de azufre y lluvia ácida 712 Monóxido de carbono 713  
Óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico 715 Vapor de agua, dióxido de carbono y clima 716
- 18.5 El océano terrestre 718  
Agua de mar 718 Desalinización 719
- 18.6 Agua dulce 720  
Oxígeno disuelto y calidad del agua 721 Tratamiento de abastos municipales de agua 722
- 18.7 Química verde 723  
Disolventes y reactivos 724 Otros procesos 725 Purificación del agua 726  
*Resumen y términos clave* 728 *Ejercicios* 729 *Ejercicios con el CD-ROM* 733

Una perspectiva más detallada El metano como gas de invernadero 717  
Una perspectiva más detallada Ablandamiento de agua 723



## 19 Termodinámica química 734

- 19.1 Procesos espontáneos 736  
Procesos reversibles e irreversibles 737
- 19.2 Entropía y segunda ley de la termodinámica 740  
Expansión espontánea de un gas 740 Entropía 742 Relación de la entropía con la transferencia de calor y la temperatura 744 Segunda ley de la termodinámica 745





- 19.3 Interpretación molecular de la entropía 748
- 19.4 Cambios de entropía en las reacciones químicas 753  
Cambios de entropía del entorno 754
- 19.5 Energía libre de Gibbs 755  
Cambios de energía libre estándar 756
- 19.6 Energía libre y temperatura 759
- 19.7 Energía libre y constante de equilibrio 761  
*Resumen y términos clave* 767 *Ejercicios* 768 *Ejercicios con el CD-ROM* 775

Una perspectiva más detallada Reversibilidad y trabajo 738  
 Una perspectiva más detallada Cambio de entropía de la expansión 745  
 Química y vida Entropía y vida 747  
 Una perspectiva más detallada Entropía, desorden y Ludwig Boltzmann 750  
 Una perspectiva más detallada ¿Qué tiene de "libre" la energía libre? 757  
 Química y vida Cómo impulsar las reacciones no espontáneas 765

## 20 Electroquímica 776

- 20.1 Reacciones de oxidación-reducción 778
- 20.2 Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción 779  
Medias reacciones 780 Balanceo de ecuaciones por el método de medias reacciones 780 Balanceo de ecuaciones de reacciones que se llevan a cabo en disolución básica 783
- 20.3 Celdas voltaicas 784  
Punto de vista molecular de los procesos de electrodo 787
- 20.4 FEM de celda 788  
Potenciales estándar de reducción (de media celda) 789 Agentes oxidantes y reductores 794
- 20.5 Espontaneidad de las reacciones redox 796  
FEM y cambio de energía libre 797
- 20.6 Efecto de la concentración en la FEM de celda 798  
Ecuación de Nernst 799 Celdas de concentración 801 FEM de celda y equilibrio químico 803
- 20.7 Baterías 805  
Batería de plomo y ácido 806 Batería alcalina 807 Baterías de níquel y cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio 807 Celdas de combustible 808
- 20.8 Corrosión 809  
Corrosión del hierro 809 Cómo prevenir la corrosión del hierro 810
- 20.9 Electrólisis 812  
Electrólisis de disoluciones acuosas 813 Electrólisis con electrodos activos 815 Aspectos cuantitativos de la electrólisis 816 Trabajo eléctrico 817  
*Resumen y términos clave* 820 *Ejercicios* 821 *Ejercicios con el CD-ROM* 829

Química y vida Latidos cardíacos y electrocardiografía 804

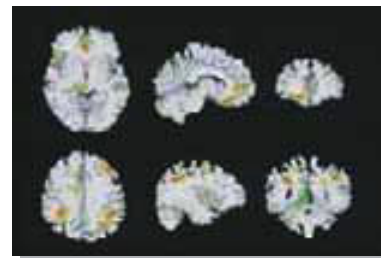


## 21 Química nuclear 830

- 21.1 Radiactividad 832  
Ecuaciones nucleares 832 Tipos de desintegración radiactiva 833
- 21.2 Patrones de estabilidad nuclear 835  
Relación de neutrones a protones 835 Series radiactivas 837 Observaciones adicionales 837
- 21.3 Transmutaciones nucleares 838  
Uso de partículas con carga 839 Uso de neutrones 839 Elementos transuránicos 839

- 21.4 Velocidades de desintegración radiactiva 840  
Fechado 841 Cálculos con base en la vida media 842
  - 21.5 Detección de la radiactividad 844  
Radiotrazadores 845
  - 21.6 Cambios de energía en las reacciones nucleares 846  
Energías nucleares de enlace 847
  - 21.7 Fisión nuclear 850  
Reactores nucleares 851
  - 21.8 Fusión nuclear 854
  - 21.9 Efectos biológicos de la radiación 855  
Dosis de radiación 856 Radón 856
- Resumen y términos clave 859 Ejercicios 860 Ejercicios con el CD-ROM 865*

Química y vida Aplicaciones médicas de los radiotrazadores 848  
Una perspectiva más detallada La aurora de la era atómica 852  
Química y vida Radioterapia 857



## 22 Química de los no metales 866

- 22.1 Conceptos generales: tendencias periódicas y reacciones químicas 868  
Reacciones químicas 869
- 22.2 Hidrógeno 871  
Isótopos de hidrógeno 871 Propiedades del hidrógeno 872 Preparación de hidrógeno 872 Usos del hidrógeno 873 Compuestos binarios de hidrógeno 873
- 22.3 Grupo 8A: los gases nobles 875  
Compuestos de los gases nobles 875
- 22.4 Grupo 7A: los halógenos 876  
Propiedades y preparación de los halógenos 877 Usos de los halógenos 878  
Halogenuros de hidrógeno 879 Interhalógenos 880 Oxiácidos y oxianiones 880
- 22.5 Oxígeno 881  
Propiedades del oxígeno 881 Preparación de oxígeno 882 Usos del oxígeno 882 Ozono 882 Óxidos 884 Peróxidos y superóxidos 885
- 22.6 Los otros elementos del grupo 6A: S, Se, Te y Po 886  
Características generales de los elementos del grupo 6A 886 Presencia en la naturaleza y preparación de S, Se y Te 887 Propiedades y usos del azufre, selenio y telurio 887 Sulfuros 888 Óxidos, oxiácidos y oxianiones de azufre 889
- 22.7 Nitrógeno 890  
Propiedades del nitrógeno 890 Preparación y usos del nitrógeno 891  
Compuestos hidrogenados de nitrógeno 892 Óxidos y oxiácidos de nitrógeno 893
- 22.8 Los otros elementos del grupo 5A: P, As, Sb y Bi 895  
Características generales de los elementos del grupo 5A 895 Presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del fósforo 896 Halogenuros de fósforo 896 Oxicompuestos de fósforo 897
- 22.9 Carbono 900  
Formas elementales de carbono 900 Óxidos de carbono 901 Ácido carbónico y carbonatos 903 Carburos 904 Otros compuestos inorgánicos de carbono 905
- 22.10 Los otros elementos del grupo 4A: Si, Ge, Sn y Pb 905  
Características generales de los elementos del grupo 4A 905 Presencia en la naturaleza y preparación del silicio 906 Silicatos 906 Vidrio 908 Silicones 909
- 22.11 Boro 909  
*Resumen y términos clave 911 Ejercicios 913 Ejercicios con el CD-ROM 917*



Química y vida Nitritos en los alimentos 894  
 Química y vida Arsénico en el agua potable 900  
 La química en acción Fibras de carbono y materiales compuestos 902



## 23 Metales y metalurgia 918

- 23.1 Presencia de los metales y su distribución en la naturaleza 920  
 Minerales 920 Metalurgia 921
- 23.2 Pirometalurgia 922  
 Pirometalurgia del hierro 923 Formación del acero 924
- 23.3 Hidrometalurgia 925  
 Hidrometalurgia del aluminio 925
- 23.4 Electrometalurgia 926  
 Electrometalurgia del sodio 926 Electrometalurgia del aluminio 927  
 Electrorrefinación del cobre 928
- 23.5 El enlace metálico 930  
 Propiedades físicas de los metales 930 Modelo de mar de electrones del  
 enlace metálico 930 Modelo de orbitales moleculares para los metales 931
- 23.6 Aleaciones 933  
 Compuestos intermetálicos 935
- 23.7 Metales de transición 936  
 Propiedades físicas 936 Configuraciones electrónicas y estados de  
 oxidación 937 Magnetismo 939
- 23.8 Química de algunos metales de transición 940  
 Cromo 940 Hierro 940 Cobre 941  
*Resumen y términos clave 943 Ejercicios 944 Ejercicios con el CD-ROM 947*

Una perspectiva más detallada Charles M. Hall 928  
 Una perspectiva más detallada Aislantes y semiconductores 932  
 Una perspectiva más detallada Aleaciones con memoria de forma 935

## 24 Química de los compuestos de coordinación 948

- 24.1 Complejos metálicos 950  
 El desarrollo de la química de coordinación: teoría de Werner 950  
 Enlace metal-ligando 952 Cargas, números de coordinación  
 y geometrías 952
- 24.2 Ligandos con más de un átomo donador 954  
 Metales y quelatos en los sistemas vivos 956
- 24.3 Nomenclatura de la química de coordinación 960
- 24.4 Isomería 961  
 Isomería estructural 962 Estereoisomería 962
- 24.5 Color y magnetismo 966  
 Color 966 Magnetismo 968
- 24.6 Teoría del campo cristalino 968  
 Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos 971 Complejos  
 tetraédricos y cuadrados planos 972  
*Resumen y términos clave 975 Ejercicios 976 Ejercicios con el CD-ROM 981*



Una perspectiva más detallada Entropía y el efecto del quelato 956  
 Química y vida La batalla por el hierro en los sistemas vivos 959  
 Una perspectiva más detallada Color por transferencia de carga 974

## 25 Química de la vida: química orgánica y biológica 982

- 25.1 Algunas características generales de las moléculas orgánicas 984  
 Estructura de las moléculas orgánicas 984 Estabilidad de las sustancias orgánicas 984 Estabilidad y propiedades ácido-base de las sustancias orgánicas 985
- 25.2 Introducción a los hidrocarburos 986
- 25.3 Alcanos 987  
 Estructura de los alcanos 988 Isómeros estructurales 988 Nomenclatura de alcanos 989 Cicloalcanos 992 Reacciones de los alcanos 994
- 25.4 Hidrocarburos insaturados 994  
 Alquenos 994 Alquinos 996 Reacciones de adición de alquenos y alquinos 997 Mecanismo de las reacciones de adición 998 Hidrocarburos aromáticos 1000
- 25.5 Grupos funcionales: alcoholes y éteres 1001  
 Alcoholes ( $\text{R}-\text{OH}$ ) 1003 Éteres ( $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ ) 1004
- 25.6 Compuestos con un grupo carbonilo 1004  
 Aldehídos ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ) y Cetonas ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ ) 1005  
 Ácidos Carboxílicos ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) 1005 Ésteres ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ ) 1007  
 Aminas y amidas 1009
- 25.7 Quiralidad en química orgánica 1009
- 25.8 Introducción a la bioquímica 1011
- 25.9 Proteínas 1012  
 Aminoácidos 1012 Polipéptidos y proteínas 1013 Estructura de las proteínas 1015
- 25.10 Carbohidratos 1017  
 Disacáridos 1018 Polisacáridos 1019
- 25.11 Ácidos nucleicos 1020  
*Resumen y términos clave* 1025 *Ejercicios* 1026 *Ejercicios con el CD-ROM* 1033

La química en acción Gasolina 992  
 La química en acción Descubrimiento accidental del Teflón<sup>MR</sup> 998  
 Una perspectiva más detallada Estabilización aromática 1001  
 Química y vida Orígenes de la quiralidad en los sistemas vivos 1016  
 Estrategias en química ¿Qué sigue ahora? 1025



## Apéndices

- A Operaciones matemáticas 1034  
 B Propiedades del agua 1040  
 C Magnitudes termodinámicas de una selección de sustancias a 298.15 K (25°C) 1041  
 D Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas 1044  
 E Potenciales estándar de reducción a 25°C 1046

Respuestas a los ejercicios seleccionados A-1

Glosario G-1

Créditos de fotografías P-1

Índice I-1

# Aplicaciones químicas y ensayos



## La química en acción

La química y la industria química 4  
La química en las noticias 18  
El CO<sub>2</sub> y el efecto invernadero 98  
Antiácidos 127  
El automóvil híbrido 185  
Los explosivos y Alfred Nobel 304  
Colorantes orgánicos 353  
Tuberías de gas 382  
Separaciones de gases 392  
Extracción con fluidos supercríticos 424  
Pantallas de cristal líquido 455  
Reciclaje de plásticos 458  
Hacia el automóvil de plástico 462  
Alcance de las torres para telefonía celular 473  
Recubrimientos de diamante 476  
Bromuro de metilo en la atmósfera 542  
Convertidores catalíticos 559  
El proceso Haber 579  
Control de las emisiones de óxido nítrico 603  
Aminas y clorhidratos de amina 640  
Fibras de carbono y materiales compuestos 902  
Gasolina 992  
Descubrimiento accidental del Teflón<sup>MR</sup> 998

La ecuación de Clausius-Clapeyron 427  
Difracción de rayos X por cristales 436  
Buckybola 439  
Hidratos 490  
Soluciones ideales con dos o más componentes volátiles 503  
Propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos 511  
Uso de métodos espectroscópicos para medir velocidades de reacción 532  
Limitaciones de los productos de solubilidad 682  
El metano como gas de invernadero 717  
Ablandamiento de agua 723  
Reversibilidad y trabajo 738  
Cambio de entropía de la expansión 745  
Entropía, desorden y Ludwig Boltzmann 750  
¿Qué tiene de “libre” la energía libre? 757  
La aurora de la era atómica 852  
Charles M. Hall 928  
Aislantes y semiconductores 932  
Aleaciones con memoria de forma 935  
Entropía y el efecto del quelato 956  
Color por transferencia de carga 974  
Estabilización aromática 1001



## Una perspectiva más detallada

El método científico 13  
Fuerzas básicas 42  
El espectrómetro de masas 45  
Glenn Seaborg y la historia del seaborgio 49  
El aura del oro 133  
Energía, entalpía y trabajo *P-V* 164  
Medición y el principio de incertidumbre 212  
Pruebas experimentales del espín de los electrones 219  
Cálculo de energías de red: el ciclo Born-Haber 280  
Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales 294  
La ecuación del gas ideal 389  
Tendencias en los puentes de hidrógeno 416



## Química y vida

Elementos necesarios para los organismos vivos 55  
Regulación de la temperatura del cuerpo humano 173  
Espín nuclear e imágenes por resonancia magnética 220  
El tamaño de los iones es importante 245  
El inusitado desarrollo de los fármacos de litio 259  
La química de la visión 342  
Presión arterial 370  
Vitaminas solubles en grasas y en agua 494  
Gases de la sangre y buceo profundo 496  
Anemia drepanocítica 515  
Fijación de nitrógeno y nitrogenasa 561  
Comportamiento anfótero de los aminoácidos 649  
La sangre como disolución amortiguadora 669

Hundimientos 684  
Caries dental y fluoruración 688  
Entropía y vida 747  
Cómo impulsar las reacciones no espontáneas 765  
Latidos cardiacos y electrocardiografía 804  
Aplicaciones médicas de los radiotrazadores 848  
Radioterapia 857  
Nitritos en los alimentos 894  
Arsénico en el agua potable 900  
La batalla por el hierro en los sistemas vivos 959  
Orígenes de la quiralidad en los sistemas vivos 1016



## **Estrategias en química**

Cómo estimar las respuestas 25  
La importancia de la práctica 28  
Reconocimiento de patrones 56  
Resolución de problemas 85  
Análisis de reacciones químicas 134  
Empleo de la entalpía como guía 168  
Cálculos en los que intervienen muchas variables 377  
¿Qué sigue ahora? 1025

# Prefacio

## Al profesor

---

### Filosofía

Durante la evolución de este texto, hemos guiado nuestras labores hacia ciertos objetivos. El primero es que un texto debe mostrar a los estudiantes la importancia de la química en sus principales áreas de estudio y también en su vida cotidiana. Creemos que, a medida que los estudiantes adquieren conocimiento de la importancia de la química para sus propias metas e intereses, se entusiasman más por aprender la materia. Con esto en mente, hemos incluido aplicaciones interesantes e importantes de la química. Al mismo tiempo, el texto proporciona los conocimientos de química moderna que los estudiantes necesitan para su vida profesional y, en su caso, prepararlos para cursos de química más avanzados.

Segundo, queremos mostrar que la química no sólo es fundamental para gran parte de lo que sucede en nuestro mundo, sino que también es una ciencia vital en continuo desarrollo. Hemos mantenido el libro actualizado en términos de conceptos y aplicaciones y tratado de comunicar algo de la emoción de trabajar en este campo.

Tercero, creemos que, para que el texto apoye eficazmente al profesor, debe ir dirigido a los estudiantes. Hemos procurado que nuestra redacción sea clara e interesante y que el libro resulte atractivo y bien ilustrado. Además, se han incluido numerosas ayudas para el estudio, incorporadas en el texto, como las cuidadosas descripciones de estrategias para resolver problemas. Juntos, tenemos más de cien años de experiencia en la enseñanza. Esperamos que esto sea evidente en nuestro ritmo y selección de ejemplos.

### Organización

En la presente edición, los primeros cinco capítulos ofrecen una perspectiva en gran medida macroscópica y fenomenológica de la química. Los conceptos básicos que en ellos se introducen —como nomenclatura, estequiometría y termoquímica— proporcionan los antecedentes necesarios para muchos de los experimentos de laboratorio que suelen efectuarse en química general. Creemos que una introducción temprana a la termoquímica es deseable, porque buena parte de lo que sabemos de los procesos químicos se basa en las consideraciones de cambios de energía. La termoquímica también es importante al tratar las entalpías de enlace.

Los cuatro capítulos siguientes (6 al 9) se ocupan de la estructura electrónica y los enlaces. Después, el enfoque cambia al siguiente nivel de organización de la materia: los estados de la materia (Capítulos 10 y 11) y las disoluciones (Capítulo 13). También se incluye en esta sección un capítulo sobre la química de los materiales modernos (Capítulo 12) que se apoya en los conocimientos que el estudiante ha adquirido sobre enlaces químicos e interacciones intermoleculares.

Los capítulos siguientes examinan los factores que determinan la velocidad y el alcance de las reacciones químicas: cinética (Capítulo 14); equilibrios (Capítulos 15 al 17), Termodinámica (Capítulo 19) y Electroquímica (Capítulo 20). Esta Sección incluye, además, un capítulo sobre química ambiental (Capítulo 18) en el que los conceptos desarrollados en capítulos anteriores se aplican a un tratamiento de la atmósfera y la hidrosfera.

Después de una explicación de la química nuclear (Capítulo 21), los capítulos finales cubren la química de los no metales, metales, química orgánica y bioquímica (Capítulos 22 al 25). Estos capítulos se desarrollan en forma paralela y se pueden tratar en cualquier orden.


Aunque la secuencia de capítulos corresponde a una organización más o menos estándar, sabemos que no todo mundo enseña los temas en este orden exacto. Por tanto, nos hemos asegurado de que los profesores puedan realizar cambios comunes en la secuencia de la enseñanza, sin menoscabo de la comprensión por parte de los estudiantes. En particular, muchos profesores prefieren introducir los gases (Capítulo 10) después de la estequiometría o después de la termoquímica, y no junto con los estados de la materia. El capítulo sobre gases se preparó a modo de permitir este cambio *sin* perturbación del flujo del material. También es posible tratar el balanceo de ecuaciones redox (Secciones 20.1 y 20.2) antes, después de la introducción de las reacciones redox en la Sección 4.4. Por último, algunos profesores gustan de cubrir la química orgánica (Capítulo 25) inmediatamente después de los enlaces (Capítulo 9). Con excepción del tratamiento de la estereoquímica (que se presenta en la Sección 24.3), eso podrá hacerse sin problemas.

Siempre hemos intentado introducir a los estudiantes a la química descriptiva y la inorgánica, integrando ejemplos a todo lo largo del texto. Hay ejemplos pertinentes e importantes de la química “real” entrelazados en todos los capítulos como una forma de ilustrar los principios y aplicaciones. Algunos capítulos, desde luego, tratan más directamente las propiedades de los elementos y sus compuestos, sobre todo los capítulos 4, 7, 12, 18 y 22 al 25. También incorporamos la química descriptiva orgánica e inorgánica en los ejercicios de final de capítulo.

## Cambios en esta edición

Nuestro objetivo principal en la novena edición ha sido reforzar un libro de texto ya de por sí completo y confiable pero conservando su estilo eficaz y tan gustado. Los puntos fuertes tradicionales de *Química: la ciencia central* incluyen la claridad en la redacción, la exactitud científica actualizada, los valiosos ejercicios de fin de capítulo y la consistencia de todos los temas tratados en el texto. Al hacer los cambios para esta edición, hemos tratado de responder a la retroalimentación recibida de los profesores y estudiantes que usaron la octava edición. Los estudiantes aprecian el estilo de redacción amable con ellos, y se ha preservado el mismo estilo en la novena edición. Las Secciones que han parecido más difíciles a los estudiantes se reescribieron y, en muchos casos, se ilustraron con dibujos mejorados. A fin de facilitar el uso del texto por parte de los estudiantes, hemos conservado un diseño limpio, más abierto, en la formación del libro.

Además, seguimos fortaleciendo el programa de ilustraciones a fin de comunicar mejor la belleza, la emoción y los conceptos de la química. El mayor uso de ilustraciones moleculares generadas por computadora, proporciona a los estudiantes una mejor idea de la arquitectura molecular con modelos de esferas y varillas. Además, se han agregado mapas de distribución de carga en casos selectos en los que pensamos que ayudan al estudiante a entender los conceptos. Hemos hecho hincapié en las representaciones tridimensionales en los dibujos. Nuestro objetivo sigue siendo utilizar el color y fotografías para subrayar los puntos importantes, concentrar la atención del estudiante y hacer el texto atractivo e incitante, sin distraer al lector.

Seguimos haciendo hincapié en el aprendizaje orientado hacia los conceptos en todo el libro. Una nueva característica de esta edición es el resumen “Lo que veremos” al principio de cada capítulo. Ahí se proporciona un panorama somero de las principales ideas y relaciones que se cubrirán en el capítulo. Cabe esperar que los estudiantes iniciarán el estudio del capítulo con más confianza al tener una idea de la dirección en que su estudio los llevará. Los *vínculos de conceptos* () siguen proporcionando referencias cruzadas fáciles de ver que conectan con material pertinente expuesto en un punto anterior del texto. Los ensayos titulados *Estrategias en química*, que proporcionan consejos a los estudiantes sobre cómo resolver problemas y “pensar como químico”, siguen siendo una característica importante. Se han incorporado más ejercicios conceptuales al final de capítulo. También se ha aumentado el número de ejercicios integradores, que ofrecen a los estudiantes la oportunidad de resol-



ver problemas más difíciles que integran los conceptos del capítulo actual con los de capítulos anteriores.

Hemos mantenido la frescura del texto conservando su actualidad. Las referencias a sucesos actuales ayudan a los estudiantes a relacionar su estudio de la química con sus experiencias cotidianas. Nuevos ensayos en nuestras populares series *La química en acción* y *Química y vida* destacan los sucesos mundiales, descubrimientos científicos y avances médicos que han ocurrido desde la publicación de la octava edición. Seguimos concentrándonos en los aspectos positivos de la química, pero sin ocultar los problemas que pueden surgir en un mundo cada vez más tecnológico. Nuestro objetivo es ayudar a los estudiantes a apreciar la perspectiva de la química del mundo real y las formas en que la química afecta su vida.

### **También, usted encontrará que hemos:**

- Revisado los ejercicios de fin de capítulo, concentrándonos sobre todo en los ejercicios con número negro (cuya respuesta no se da en el Apéndice).
- Integrado más preguntas conceptuales al material de fin de capítulo.
- Actualizado los ejercicios con el CD en el material al final del capítulo. Estos ejercicios aprovechan los componentes de medios integrados y amplían la comprensión del estudiante gracias a las ventajas de las presentaciones interactivas. Los ejercicios de esta Sección con número azul, no se incluyen en el CD. Sin embargo, aparecen en la dirección [www.pearsoneducacion.net/brown](http://www.pearsoneducacion.net/brown)
- Continuado la práctica de usar un icono para el estudiante en los márgenes, para indicar dónde se puede ampliar la comprensión de un concepto o tema realizando una actividad del sitio Web o del CD.
- Incorporado la estrategia de resolución de problemas por pasos de Análisis, Estrategia, Resolución y Comprobación a la mayor parte de los Ejercicios tipo de muestra del libro, a fin de orientar mejor al estudiante en la resolución del problema.
- Agregado estrategias de resolución de problemas a dos columnas en Ejercicios tipo, selectos, a fin de delinear el proceso en que se basan los cálculos matemáticos y enseñar a los estudiantes la mejor forma de efectuar esos cálculos.
- Revisado y modificado todos los capítulos con base en retroalimentación de revisores y usuarios. Por ejemplo, hemos:
  - Agregado una breve introducción a la química orgánica en el capítulo 2.
  - Mejorado la presentación de la primera ley de la termodinámica en el capítulo 5.
  - Ampliado el tratamiento de la superconductividad en el capítulo 12.
  - Revisado el tratamiento introductorio de equilibrio para eliminar la distinción artificial entre constantes de equilibrio en fase gaseosa y acuosa.
  - Añadido una nueva Sección sobre química verde, que se concentra en los impactos ambientales de los procesos químicos.
  - Mejorado el tratamiento de los compuestos de coordinación en el capítulo 24.

En las páginas que siguen se dan detalles más específicos de cómo el programa integrado de aprendizaje de la novena edición contribuirá al éxito de los alumnos

## Suplementos

---

### (Material disponible sólo en inglés) para el profesor.

- **Soluciones a los ejercicios (0-13-009798-5)** Se dan las respuestas completas de todos los ejercicios de fin de capítulo.
- **Manual de recursos del profesor (0-13-0098902-7)** Esta útil guía describe todos los recursos con que cuentan los profesores y explica cómo integrarlos en el curso. El manual está organizado por capítulos y ofrece esquemas detallados para cada clase y descripciones completas de todas las demostraciones en clase disponibles, las secuencias animadas de conceptos, todas las demostraciones en vídeo, ideas erróneas comunes que tienen los estudiantes y mucho más.
- **Banco de preguntas de examen (0-13-009792-6)** Este archivo ahora ofrece un surtido de más de 3,800 preguntas, 25% más que la edición anterior.
- **TestGen-EQ (0-13-009793-4)** Nuevo software de banco de exámenes diseñado pensando en preguntas algorítmicas. Esta versión computarizada del Archivo de preguntas de examen incluye versiones electrónicas de las 3,800 preguntas. TestGen-EQ permite crear y adaptar exámenes según sus necesidades particulares e incluye herramientas para administración de cursos, generación algorítmica de preguntas y administración de exámenes a través de una red de área local.
- **Central Science Live — Sitio Web acompañante [www.pearsoneducacion.net/brown](http://www.pearsoneducacion.net/brown)** El sitio Web acompañante es el punto central de acceso al conjunto de medios. Los profesores pueden pedir a sus estudiantes que practiquen su comprensión de lectura y sus destrezas en el Problem Solving Center, navegar la Web en busca de recursos relacionados con los capítulos, o ver las Actividades del estudiante mencionadas en el texto.
- **Portafolio audiovisual (0-13-009805-1)** Juego de CD/DVD para el profesor que contiene casi todas las ilustraciones del libro, más de 30 segmentos de vídeo con demostraciones de laboratorio y más de 100 animaciones de conceptos centrales. Con el software MediaPortfolio acompañante, los profesores pueden buscar figuras y otros elementos audiovisuales en índices de imágenes miniatura y descripciones, y también por palabra clave o título. Además, todas las Actividades del estudiante que vienen en el CD de este libro aparecen también en el CD/DVD para el profesor. Las imágenes y vídeos se pueden copiar y pegar, o incluir en presentaciones MS PowerPoint® u otros documentos. El juego también contiene el Manual de recursos del profesor en formato MS Word®, una presentación PowerPoint preconstruida para cada capítulo, así como todos los elementos audiovisuales interactivos desarrollados específicamente para *Química: la ciencia central, novena edición*.

### Para el laboratorio

- **Laboratory Experiments (Nelson/Kemp) (0-13-009797-7)** Este manual incluye 41 experimentos bien afinados que introducen al estudiante a las técnicas básicas de laboratorio e ilustran principios centrales de la química. Contiene preguntas previas a la práctica y hojas de informe desprendibles. Esta nueva edición se ha modificado de modo que se correlacione más estrechamente con el texto. También se ha actualizado la información de seguridad y disposición de materiales.

**(Material disponible sólo en inglés) Para el estudiante**

- *Central Science Live*—El paquete audiovisual para la novena edición consta de dos componentes que pueden ser independientes o usarse juntos: el sitio Web acompañante y el CD. El acceso al material completo del sitio Web acompañante requiere un código de acceso.

*Central Science Live* — **sitio Web acompañante [www.pearsoneducacion.net/brown](http://www.pearsoneducacion.net/brown)** Ahora más integrado aún y más fácil de usar, este innovador centro de recursos en línea está diseñado específicamente para apoyar y complementar *Química: la ciencia central, novena edición*. Es la puerta de acceso a *Central Science Live* e incluye:

- Un centro de resolución de problemas, donde los estudiantes tienen acceso a más de 2000 problemas adicionales que incluyen preguntas generadas algorítmicamente y preguntas que no son de opción múltiple, todo organizado por capítulo y cada uno con sugerencias específicas y retroalimentación detallada.
- Un módulo de visualización de moléculas, con modelos tridimensionales preconstruidos de las moléculas que se ven en el texto, los cuales pueden manipularse en tiempo real y exhibirse en diferentes representaciones.
- Módulo de temas de actualidad, renovado continuamente, que vincula a los estudiantes con artículos recientes de la prensa, así como un centro de recursos de Web que vincula a los estudiantes con otros sitios Web selectos relacionados con la química.
- Un módulo de actividades del estudiante, con cientos de vídeos, animaciones y simulaciones interactivas que ayudan a los estudiantes a descubrir la química. Los vídeos muestran demostraciones reales de química, mientras que las animaciones se concentran en los procesos moleculares que no se pueden ver de ninguna otra manera, y las simulaciones interactivas permiten a los estudiantes realizar experimentos y sacar conclusiones con base en resultados experimentales simulados.

*Central Science Live* — **CD** Este apoyo hecho específicamente para *Química: la ciencia central, novena edición*, presenta temas fundamentales de la química de forma dinámica e interactiva. Está diseñado para el estudiante e incluye:

- Más de 60 animaciones cortas, narradas, que presentan temas selectos más fáciles de entender visualmente que con palabras, y más de 30 vídeos de demostración de laboratorio que muestran a la química en acción.
- Más de 100 Actividades del estudiante, actividades interactivas y simulaciones que permiten al estudiante aprender tomando la iniciativa, modificando condiciones, ajustando variables y estableciendo tendencias.
- El software MediaPortfolio que permite buscar temas con imágenes miniatura, o buscar por palabras o tipos de medio, con vínculos al contenido del texto.

## Al estudiante

---

*Química: la ciencia central, novena edición*, pretende introducir al lector a la química moderna. Durante los muchos años en que hemos practicado la química, hemos constatado que esta ciencia es un reto intelectual emocionante y una parte extraordinariamente rica y variada de nuestra herencia cultural. Esperamos que, a medida que el lector avance en el estudio de la química, compartirá con nosotros algo de ese entusiasmo, emoción y apreciación. También esperamos que se convenza de la importancia de la química en su vida diaria. Como autores, hemos sido efectivamente contratados por su profesor para ayudarle a usted a aprender química. Con base en los comentarios de estudiantes y profesores que han utilizado este libro en sus ediciones anteriores, creemos que hemos realizado bien esa tarea. Desde luego, confiamos en que el texto seguirá evolucionando a través de ediciones futuras. Lo invitamos a escribirnos para comunicarnos lo que le gusta de este libro, a fin de saber en qué le hemos ayudado más. También, nos gustaría conocer las deficiencias, con objeto de mejorar el libro en ediciones subsecuentes. Nuestras direcciones se proporcionan al final del prefacio.

### Consejos para aprender y estudiar química

El aprendizaje de la química requiere tanto la asimilación de muchos conceptos nuevos como el desarrollo de habilidades analíticas. En este texto, le ofrecemos numerosas herramientas para ayudarle a tener éxito en ambas cosas. Proporcionamos los detalles de las características de este libro en la “visita guiada” de las páginas xxxii a la xxxvi. Creemos que le resultará útil examinar dichas características.

Conforme vaya avanzando en el curso de química, es importante que adquiera buenos hábitos de estudio para facilitar el proceso de aprendizaje. Ofrecemos las siguientes sugerencias para tener éxito en el estudio de la química:

*¡No se atrase!* En el curso de química, los nuevos temas se apoyan en el material ya presentado. Si se atrasa en su lectura y en la resolución de problemas, se le dificultará mucho más entender las exposiciones y explicaciones de los temas actuales. Estudiar un día antes del examen por lo general es una forma muy poco eficaz de aprender cualquier materia, incluida la química.

*Concentre su estudio.* La cantidad de información que recibirá en el curso de química a veces le parecerá abrumadora. Es indispensable reconocer los conceptos y destrezas que tienen especial importancia. Escuche con cuidado las pautas y el hincapié hecho por los profesores. Ponga atención en las destrezas que se destacan en los ejercicios de muestra y en las tareas. Tome nota de las frases que aparecen en cursivas en el texto, y estudie los conceptos que se presentan en los resúmenes de los capítulos.

*Tome buenos apuntes durante la clase.* Sus apuntes serán un registro claro y conciso del material que su profesor considera más importante. Utilice los apuntes junto con el presente texto; es la mejor manera de determinar cuál material se debe estudiar.

*Lea someramente los temas del texto, antes de que se traten en clase.* Reseñar un tema antes de la clase le permitirá tomar mejores apuntes. Primero lea la introducción y el resumen, y luego haga una lectura rápida del capítulo, saltándose los Ejercicios tipo y las secciones suplementarias. Preste atención a los títulos de las secciones y subsecciones, que dan una idea del alcance de los temas. Evite la idea de que debe aprender y entender todo en la primera vez.

*Después de la clase, lea con cuidado los temas tratados en ella.* Es probable que necesite leer el material asignado más de una vez para dominarlo. Al leer, preste atención a los conceptos presentados y a su aplicación en los Ejercicios tipo. Una vez que sienta que entiende un Ejercicio tipo, ponga a prueba su comprensión resolviendo el Ejercicio de aplicación que lo acompaña. Al avanzar en el texto, encontrará *Ejercicios integradores resueltos: síntesis de conceptos*. Éstos están diseñados para ver cómo los conceptos y métodos aprendidos en capítulos anteriores se relacionan con el material recién aprendido.

*Aprenda el lenguaje de la química.* Al estudiar química, encontrará muchas palabras nuevas. Es importante fijarse en ellas y conocer su significado, o las entidades a las que se refieren. Saber identificar las sustancias químicas por su nombre es una destreza importante; puede ayudarle a evitar dolorosos errores en los exámenes.

*Intente resolver todos los ejercicios de fin de capítulo asignados.* La resolución de los ejercicios señalados por el profesor permite adquirir la práctica necesaria para recordar y utilizar las ideas fundamentales del capítulo. No se puede aprender sólo observando; hay que participar. En particular, no sucumba a la tentación de ver el Manual de soluciones (si tiene acceso a uno), antes de haber hecho un esfuerzo sincero por resolver por su cuenta el ejercicio. Si realmente se atora con un ejercicio, pida ayuda a su profesor, a su asistente o a otro estudiante. Dedicar más de 20 minutos a un solo ejercicio pocas veces es productivo, a menos que se sepa que su grado de dificultad es excepcional.

*Aproveche el sitio Web.* Algunas cosas se aprenden más fácil descubriéndolas, y otras se aprecian mejor en tres dimensiones. Use el sitio Web que acompaña a este texto para sacar el máximo provecho del tiempo que dedique a la química.

Lo fundamental es trabajar duro, estudiar eficazmente y aprovechar las herramientas disponibles, incluido este libro. Queremos ayudarle a aprender más acerca del mundo de la química y a entender por qué es la *ciencia central*.

## Agradecimientos

Este libro debe su forma y organización finales a la ayuda y el asiduo trabajo de muchas personas. Varios colegas nos ayudaron inmensamente compartiendo su perspicacia, reseñando nuestra redacción original u ofreciendo sugerencias para mejorar el texto. Queremos agradecer en especial a:

### Revisores de la novena edición

John Arnold	University of California, Berkeley	David Lehmpuhl	University of Southern Colorado
Merrill Blackman (Col.)	US Military Academy	Gary L. Lyon	Louisiana State University
Daeg Scott Brenner	Clark University	Albert H. Martin	Moravian College
Gregory Alan Brewer	Catholic University of America	William A. Meena	Rock Valley College
Gary Buckley	Cameron University	Massoud Miri	Rochester Institute of Technology
Gene O. Carlisle	Texas A&M University	Eric Miller	San Juan College
Dana Chatellier	University of Delaware	Mohammad Moharezzadeh	Bowie State University
William Cleaver	University of Vermont	Kathleen E. Murphy	Daemen College
Elzbieta Cook	University of Calgary	Robert T. Paine	University of New Mexico
Dwayne Davis	Forsyth Tech Community College	Albert Payton	Broward C. C
Angel C. de Dios	Georgetown University	Kim Percell	Cape Fear Community College
John Farrar	University of St. Francis	Nancy Peterson	North Central College
Clark L. Fields	University of Northern Colorado	James P. Schneider	Portland Community College
Jan M. Fleischner	The College of New Jersey	Eugene Stevens	Binghamton University
Peter Gold	Penn State University	James Symes	Cosumnes River College
Michael Greenlief	University of Missouri	Edmund Tisko	University of NE at Omaha
John M. Halpin	New York University	Richard S. Treptow	Chicago State University
Robin Horner	Fayetteville Tech Community College	Claudia Turro	The Ohio State University
Roger K. House	Moraine Valley College	Maria Vogt	Bloomfield College
William Jensen	South Dakota State University	Sarah West	University of Notre Dame
Siam Kahmis	University of Pittsburgh	Linda M. Wilkes	University of Southern Colorado
John W. Kenney	Eastern New Mexico University	Darren L. Williams	West Texas A&M University
George P. Kreishman	University of Cincinnati	Troy D. Wood	SUNY-Buffalo
Paul Kreiss	Anne Arundel Community College	David Zax	Cornell University

### Verificadores de exactitud de la novena edición

Boyd Beck	Snow College	Robert Paine	Rochester Institute of Technology
B. Edward Cain	Rochester Institute of Technology	Christopher J. Peeples	University of Tulsa
Thomas Edgar Crumm	Indiana University of Pennsylvania	Jimmy R. Rogers	University of Texas at Arlington
Angel de Dios	Georgetown University	Iwao Teraoka	Polytechnic University
David Easter	Southwest Texas State University	Richard Treptow	Chicago State University
Jeffrey Madura	Duquesne University	Maria Vogt	Bloomfield College
Hilary L. Maybaum	Think Quest, Inc.		

Nuestro agradecimiento especial a quienes proporcionaron valiosa retroalimentación a los autores y/o a la casa editorial:

James Birk	Arizona State University	Roger DeKock	Calvin College
Rik Blumenthal	Auburn University	Friedrich Koknat	Youngstown State University
Daniel T. Haworth	Marquette University	Thomas R. Webb	Auburn University

## Revisores de ediciones previas

John J. Alexander	University of Cincinnati	Donald E. Linn, Jr.	Indiana University-Purdue University
Robert Allendoerfer	SUNY-Buffalo		Indianapolis
Boyd R. Beck	Snow College	David Lippmann	Southwest Texas State
James A. Boiani	College at Geneseo-SUNY	Ramón López de la Vega	Florida International University
Kevin L. Bray	Washington State University	Preston J. MacDougall	Middle Tennessee State University
Edward Brown	Lee University	Asoka Marasinghe	Moorhead State University
Donald L. Campbell	University of Wisconsin-Eau Claire	Earl L. Mark	ITT Technical Institute
Stanton Ching	Connecticut College	William A. Meena	Rock Valley College
Robert D. Cloney	Fordham University	Gordon Miller	Iowa State University
Edward Werner Cook	Tunxis Community Technical College	Massoud (Matt) Miri	Rochester Institute of Technology
John M. DeKorte	Glendale Community College	Kathleen E. Murphy	Daemon College
Roger Frampton	Tidewater Community College	Ross Nord	Eastern Michigan University
Joe Franek	University of Minnesota	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
John I. Gelder	Oklahoma State University	Mary Jane Patterson	Brazosport College
Thomas J. Greenbowe	Iowa State University	Robert C. Pfaff	Saint Joseph's College
Eric P. Grimsrud	Montana State University	Jeffrey A. Rahn	Eastern Washington University
Marie Hankins	University of Southern Indiana	Mark G. Rockley	Oklahoma State University
Robert M. Hanson	St. Olaf College	Jimmy Rogers	University of Texas, Arlington
Gary G. Hoffman	Florida International University	James E. Russo	Whitman College
Robin Horner	Fayetteville Tech Community College	Michael J. Sanger	University of Northern Iowa
Donald Kleinfelter	University of Tennessee-Knoxville	Jerry L. Sarquis	Miami University
Manickam Krishnamurthy	Howard University	Gray Scrimgeour	University of Toronto
Brian D. Kybett	University of Regina	Richard Treptow	Chicago State University
William R. Lammela	Nazareth College	Laurence Werbelow	New Mexico Institute of Mining and Technology
John T. Landrum	Florida International University		
N. Dale Ledford	University of South Alabama	Troy D. Wood	SUNY-Buffalo
Ernestine Lee	Utah State University		

## Verificadores de exactitud de ediciones previas

Leslie Kinsland	University of Louisiana, Lafayette	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Albert Martin	Moravian College	Richard Perkins	University of Louisiana, Lafayette
Robert Nelson	Georgia Southern University		

Nuestro agradecimiento especial a otras personas que intervinieron en la revisión del texto de la edición anterior y sus diversos componentes:

Pat Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Barbara Mowery	Yorktown, VA
Randy Hall	Louisiana State University	Helen Richter	University of Akron
Daniel T. Haworth	Marquette University	David Shinn	University of Hawaii at Hilo
Neil Kestner	Louisiana State University	John Vincent	University of Alabama
		Karen Weichelman	University of Louisiana, Lafayette

También nos gustaría expresar nuestro profundo agradecimiento a nuestros colegas de Prentice Hall, quienes han trabajado tan duro para hacer posible esta edición: Nicole Folchetti, nuestra editora de química, que aportó imaginación y energía a esta edición y ensambló todas las partes, a veces contra nuestra interferencia; Carol Trueheart y Ray Mullaney, nuestros editores de desarrollo editorial, cuyo compromiso a largo plazo con este libro han ayudado a mantenerlo en primer plano; John Challice, editor en jefe, que sigue con su costumbre de apoyarnos y hacer valiosas aportaciones; Kathleen Schiaparelli, editora ejecutiva adjunta, por su apoyo y estímulo; John Murdzek, nuestro editor de desarrollo, cuyo buen juicio y perspicaz ojo han cuidado el estilo y calidad de presentación del libro; Fran Daniele, que trabajó con un programa muy difícil para sacarnos adelante en el proceso de producción; Paul Draper, nuestro editor audiovisual; y Ann Madura, editora de desarrollo audiovisual, que han seguido ampliando el valor y el alcance de los materiales audiovisuales del libro; Jerry Marshall, nuestro investigador de fotografías, Kristen Kaiser, gerente de proyecto y Eliana Ortiz, asistente editorial, por sus valiosas aportaciones especiales al proyecto.

Hacemos patente en especial nuestra gratitud a todos los estudiantes y profesores que nos proporcionaron comentarios y sugerencias acerca de *Química: la ciencia central, octava edición*. Verán muchas de sus sugerencias incorporadas en la novena edición.

Por último, agradecemos a nuestros familiares y amigos su amor, apoyo y paciencia durante la realización de esta edición.

Theodore L. Brown  
School of Chemical Sciences  
University of Illinois  
Urbana, IL 61801  
tlbrown@uiuc.edu

H. Eugene LeMay, Jr.  
Department of Chemistry  
University of Nevada  
Reno, NV 89557  
lemay@unr.edu

Bruce E. Bursten  
Department of Chemistry  
The Ohio State University  
Columbus, OH 43210  
bursten.1@osu.edu

Julia R. Burdge  
Florida Atlantic University  
Honors College  
Jupiter, Florida 33458  
jburdge@fau.edu



# Guía del estudiante para usar este texto

Las páginas siguientes presentan un recorrido de las características principales del texto y de sus componentes audiovisuales integrados. Este sistema de aprendizaje se diseñó pensando en usted, el estudiante. Esperamos que disfrute su estudio de la química, *la ciencia central*.

## Cómo orientarse

### ► Lo que veremos ◀

- Iniciaremos nuestro estudio con una perspectiva muy breve de qué es la química y por qué es útil estudiarla.
- Luego examinaremos las formas fundamentales de clasificar los materiales, distinguiendo entre *sustancias puras* y *mezclas*, y observando que hay dos tipos de sustancias puras básicamente distintas: *elementos* y *compuestos*.
- Luego consideraremos algunas de las *propiedades* que usamos para caracterizar, identificar y separar sustancias.
- Muchas propiedades se basan en mediciones cuantitativas, que tienen tanto números como unidades.

### Secciones "Lo que veremos"

Si al principio de cada capítulo lee las secciones "Lo que veremos", tendrá una idea de lo que se verá en el capítulo y podrá reconocer las ideas y relaciones clave de los temas del capítulo.

## Resolución de problemas

Aprender a resolver eficazmente problemas es una de las metas más importantes de este curso. Para ayudarle a adquirir confianza en la resolución de problemas, el texto integra varias características pedagógicas.

### Soluciones detalladas

Muestran la estrategia y los procesos mentales que intervienen en la resolución de cada ejercicio.

#### EJERCICIO TIPO 3.13

El ácido ascórbico (vitamina C) contiene 40.92% en masa de C, 4.58% en masa de H y 54.50% en masa de O. Determine la fórmula empírica del ácido ascórbico.

#### Solución

**Análisis:** Se nos dan los porcentajes en masa de los elementos en el ácido ascórbico y se nos pide la fórmula empírica.

**Estrategia:** La estrategia para determinar la fórmula empírica de una sustancia a partir de su composición elemental implica los cuatro pasos que se dan en la figura 3.11.

**Resolución:** Primero suponemos, por sencillez, que tenemos exactamente 100 g del material (aunque podríamos usar cualquier cantidad). En 100 g de ácido ascórbico tenemos

40.92 g C, 4.58 g H, y 54.50 g O.

Segundo, calculamos el número de moles de cada elemento en esta muestra:

$$\text{Moles de C} = (40.92 \text{ g C}) \left( \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 3.407 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (4.58 \text{ g H}) \left( \frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} \right) = 4.54 \text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (54.50 \text{ g O}) \left( \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} \right) = 3.406 \text{ mol O}$$

Tercero, determinamos la proporción entera de moles más simple dividiendo cada número de moles entre el número más pequeño de moles, 3.406:

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} = 1.000 \quad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \quad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1.000$$

La relación para H se aleja demasiado de 1 para atribuir la diferencia a errores experimentales; de hecho, es muy cercana a  $1\frac{1}{3}$ . Esto sugiere que, si multiplicamos las proporciones por 3, obtendremos números enteros:

$$\text{C:H:O} = 3(1:1.33:1) = 3:4:3$$

Las proporciones molares enteras nos dan los subíndices de la fórmula empírica. Así, la fórmula empírica es



**Comprobación:** Es tranquilizador ver que los subíndices son números enteros de tamaño moderado. De otra forma, no tendríamos muchas bases para juzgar qué tan razonable es nuestra respuesta.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se determina que una muestra de 5.325 g de benzoato de metilo, un compuesto empleado en la elaboración de perfumes, contiene 3.758 g de carbono, 0.316 g de hidrógeno y 1.251 g de oxígeno. Obtenga la fórmula empírica de esta sustancia.

**Respuesta:**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$

### Análisis/estrategia/ resolución/comprobación

Ofrece un marco coherente para entender mejor qué nos están pidiendo, planear cómo resolver cada problema y verificar que la respuesta sea correcta.

### Ejemplos resueltos a dos columnas

En EJERCICIO TIPO, se explican los procesos mentales que intervienen en cada paso de un cálculo matemático, a fin de que el lector entienda conceptualmente el cálculo.

### Ejercicio de aplicación

Incluyen respuestas pero no soluciones, lo que da al lector la oportunidad de probar sus conocimientos y obtener retroalimentación inmediata.

## Estrategias en química

Los recuadros de *Estrategias en química* le enseñan a analizar la información y organizar sus ideas; están diseñados para ayudarle a mejorar tanto su capacidad de resolución de problemas como su habilidad de razonamiento crítico.

## Ejercicios de fin de capítulo

- La primera sección de ejercicios se agrupa por tema. Los ejercicios se presentan en pares que ofrecen múltiples oportunidades de probar cada concepto.
- Los ejercicios apareados van seguidos de una serie de *ejercicios adicionales*. Éstos no vienen en categorías, porque en muchos de ellos intervienen múltiples conceptos del capítulo.
- Hay *ejercicios integradores* al final de los capítulos apropiados que conectan conceptos del capítulo en curso con los de capítulos anteriores. Estos ejercicios ayudan a entender más a fondo las interrelaciones de la química. Además, sirven como repaso general de los conceptos importantes. Muchos capítulos contienen también un *Ejercicio integrador resuelto* al final del capítulo que permite practicar la resolución de problemas que abarcan más de un concepto.
- Al final del libro se dan las respuestas de los ejercicios con número rojo. Los ejercicios más difíciles se indican encerrando en corchetes el número del ejercicio.
- Los *Ejercicios con el CD-ROM* se contestan usando los vídeos y simulaciones del sitio Web acompañante. Si contesta estas preguntas, ampliará su comprensión práctica del material.



### Estrategias en química Reconocimiento de patrones

Alguien dijo alguna vez que beber de la fuente del conocimiento en un curso de química equivale a beber de una toma de agua para incendio. Es verdad que en ocasiones el ritmo parece vertiginoso, pero lo más importante es que nos podemos ahogar en los datos si no percibimos los patrones generales. La importancia del uso de patrones y del aprendizaje de reglas y generalizaciones es que nos ahorran tener que aprender (o memorizar) muchos datos individuales; vinculan las ideas principales para que no nos perdamos en los detalles.

A muchos estudiantes les cuesta trabajo la química porque no perciben las relaciones entre los temas, los vínculos entre las ideas. En consecuencia, tratan cada idea y problema como algo único, en lugar de un ejemplo o aplicación de una regla, procedimiento o relación.

Advierta, por ejemplo, cómo la estructura atómica nos ayuda a entender la existencia de isótopos (como se observa en la tabla 2.2) y cómo la tabla periódica nos ayuda a recordar las cargas de los iones (como se ve en la figura 2.22). Tal vez el lector se sorprenda a sí mismo observando patrones que ni siquiera hemos mencionado explícitamente. Es posible incluso que haya observado ciertas tendencias en las fórmulas químicas. Si nos movemos a lo ancho de la tabla periódica desde el elemento 11, Na, vemos que los elementos forman compuestos con F que tienen las siguientes composiciones: NaF, MgF<sub>2</sub> y AlF<sub>3</sub>. ¿Continúa esta tendencia? ¿Existen SiF<sub>4</sub>, PF<sub>5</sub> y SF<sub>6</sub>? Claro que sí. Si ha captado tendencias como éstas a partir de las migajas de información que ha visto, está en ven-

## Ejercicios

### Naturaleza de la energía

- 5.1 ¿En qué dos formas puede estar la energía que tiene un objeto? ¿En qué difieren esas dos formas?
- 5.2 Suponga que lanza una pelota de tenis hacia arriba. (a) ¿La energía cinética de la pelota aumenta o disminuye conforme asciende? (b) ¿Qué sucede con la energía potencial de la pelota conforme ésta asciende? (c) Si se impartiera la misma cantidad de energía a una esfera del mismo tamaño que la pelota de tenis, pero con el doble de masa, ¿qué altura alcanzaría en comparación con la pelota de tenis? Explique sus respuestas.
- 5.3 (a) Calcule la energía cinética en joules de una pelota de golf de 45 g que se mueve a 61 m/s. (b) Convierta esta energía a calorías. (c) ¿Qué sucede con esta energía cuando la pelota cae en una trampa de arena?
- 5.4 (a) ¿Qué energía cinética en joules tiene una motocicleta de 950 lb que avanza a 68 mph? (b) ¿En qué factor cambiaría la energía cinética si la velocidad se duplica?

- 5.5 En muchos trabajos de ingeniería es común usar la unidad térmica británica (Btu). Una Btu es la cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de 1 lb de agua en 1°F. ¿Cuántos joules hay en una Btu?
- 5.6 El watt es una unidad de potencia (la rapidez de cambio de la energía) igual a 1 J/s. ¿Cuántos joules hay en un kilowatt-hora?
- 5.7 Un adulto irradia aproximadamente el mismo calor a su entorno que una bombilla incandescente de 100 watts. ¿Cuánta energía total en kcal irradia a su entorno un adulto en 24 horas?
- 5.8 Describa la fuente de la energía y la naturaleza de las conversiones de energía que se efectúan cuando una bombilla eléctrica de 100 watts irradia energía a su entorno. Compare esto con la fuente de energía y las conversiones de energía que se efectúan cuando una persona adulta irradia energía a su entorno.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 11: Síntesis de conceptos

La sustancia CS<sub>2</sub> tiene un punto de fusión de -110.8°C y un punto de ebullición de 46.3°C. Su densidad a 20°C es de 1.26 g/cm<sup>3</sup>, y es altamente inflamable. (a) ¿Cómo se llama este compuesto? (b) Si quisiera consultar las propiedades de esta sustancia en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, se dirigiría a la sección de compuestos inorgánicos u orgánicos? Explique. (c) ¿Cómo clasificaría CS<sub>2</sub>(s) en cuanto a tipo de sólido cristalino? (d) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de este compuesto en aire. (Tendrá que decidir cuáles son los productos de oxidación más probables.) (e) La temperatura y presión críticas de CS<sub>2</sub> son 552 K y 78 atm, respectivamente. Compare estos valores con los del CO<sub>2</sub> (Tabla 11.5) y comente los posibles orígenes de las diferencias. (f) ¿Cabría esperar que la densidad de CS<sub>2</sub> a 40°C sea mayor o menor que a 20°C? ¿Qué explica la diferencia?

**Solución** (a) El compuesto se llama disulfuro de carbono, por analogía con los nombres de otros compuestos moleculares binarios. ∞ (Sección 2.8) (b) La sustancia aparecerá como compuesto inorgánico; no contiene enlaces carbono-carbono ni enlaces C—H, que son las características estructurales comunes de los compuestos orgánicos. (c) Dado que CS<sub>2</sub>(s) consiste en moléculas individuales de CS<sub>2</sub>, sería un sólido molecular en el esquema de clasificación de la tabla 11.7. (d) Los productos más probables de la combustión son CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. ∞ (Secciones 3.2 y 7.6) En ciertas condiciones, podría formarse SO<sub>3</sub>, pero esto sería menos probable. Por tanto, tenemos la ecuación siguiente para la combustión:



### Ejercicios con el CD-ROM

- 4.105 El vídeo *Electrolitos y no electrolitos (Electrolytes and Non-Electrolytes, Capítulo 4.1)* y los vídeos *Ácidos acuosos y Bases acuosas (Aqueous Acids and Aqueous Bases, Capítulo 4.3)* ilustran el comportamiento de diversas sustancias en disolución acuosa. Para cada una de las siete sustancias mencionadas en los vídeos, escriba la ecuación química que corresponde a su disolución en agua. (La fórmula química del azúcar es C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>.) Si resulta apropiado, use la notación de flecha doble.
- 4.109 Después de ver el vídeo *Formación de una disolución a partir de un sólido (Solution Formation from a Solid, Capítulo 4.5)*, conteste las preguntas siguientes: (a) Si no tomamos en cuenta la masa del papel para pesar, ¿cómo diferiría nuestro cálculo de la concentración real de la disolución? (b) Describa el proceso de preparar una disolución acuosa de concentración conocida a partir de un sólido. (c) ¿Por qué es necesario hacer la disolución de la forma que se describe en el vídeo, en vez de llenar el



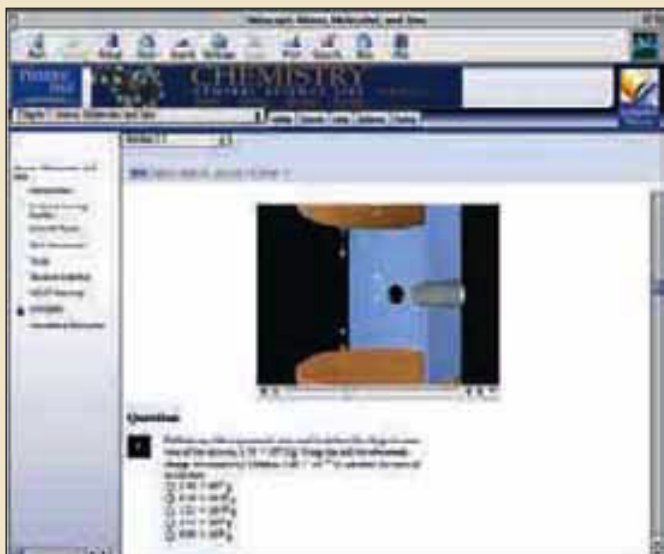
## Central Science Live - sitio Web acompañante [www.pearsoneducacion.net/brown](http://www.pearsoneducacion.net/brown)

El sitio Web Brown/LeMay/Bursten se diseñó específicamente para apoyar y ampliar el estudio de la química. Cuenta con un **Centro de resolución de problemas** donde el lector tendrá acceso a más de 2500 ejercicios conceptuales y cuantitativos adicionales. Cada problema se clasifica por capítulo y se relaciona con el texto; además, ofrece sugerencias y retroalimentación específica cuando la respuesta es incorrecta.

## Visualización

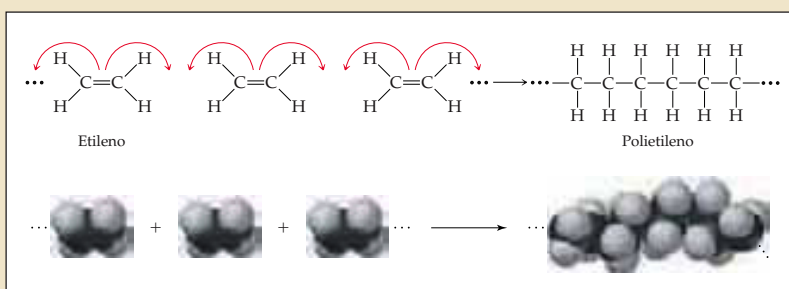
Uno de los retos que el estudiante enfrenta en química general es la naturaleza a menudo abstracta del tema. En primer lugar, la química utiliza un lenguaje simbólico basado en fórmulas y ecuaciones químicas. En segundo lugar, la química se basa en el comportamiento de moléculas y átomos: partículas tan pequeñas que no podemos verlas.

Este texto se diseñó expresamente para ayudar al lector a visualizar la química que necesita aprender en su curso. Dedique tiempo a las ilustraciones del texto, le ayudarán a comprender los conceptos de química expuestos.



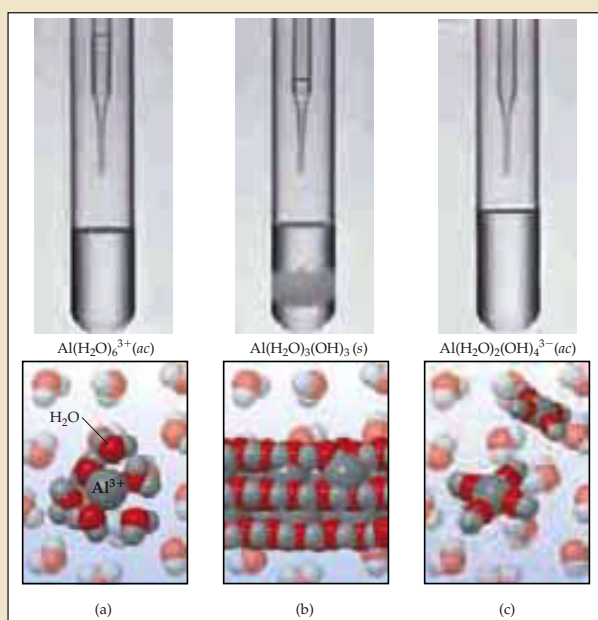
### Representaciones simbólicas y moleculares

La cuidadosa inclusión de dibujos moleculares en algunas fórmulas químicas ayuda a ver la relación entre los símbolos que escribimos y las moléculas a las que se refieren



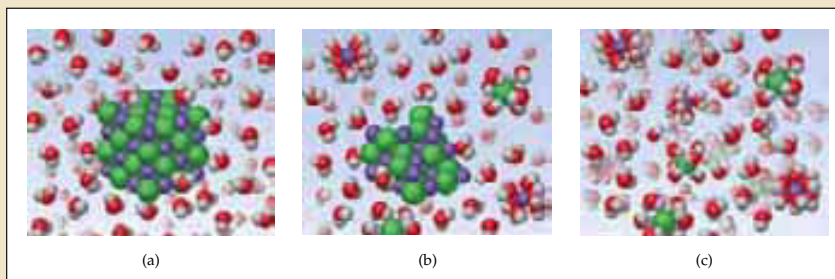
### Ilustraciones compuestas

Estas ilustraciones combinan fotografías y dibujos moleculares, y permiten entender mejor las relaciones entre las propiedades macroscópicas de la materia y su estructura microscópica subyacente en los niveles atómico y molecular.



## Ilustraciones moleculares

Las imágenes de moléculas y materiales generadas por computadora proporcionan representaciones visuales de la materia en el nivel atómico. Estos dibujos le ayudarán a visualizar las moléculas en tres dimensiones y mejorarán su comprensión de la arquitectura molecular.



## Central Science Live — CD

Aunque la ventana primaria a los elementos audiovisuales es el sitio Web acompañante, se cargarán con mucha mayor rapidez si el lector usa el CD. Incluso podrá ver los elementos fuera de línea empleando una herramienta de navegación que viene en el CD.

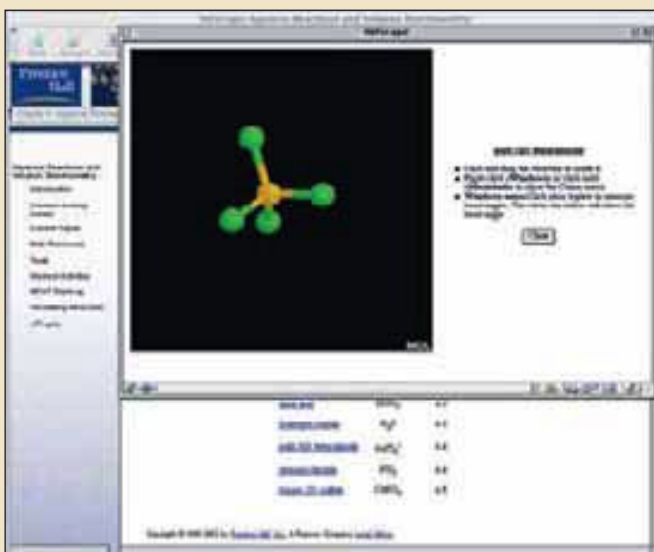
El acompañante audiovisual de *Química: la ciencia central, novena edición* infunde vida al mundo molecular con **más de 90 vídeos** (incluidas animaciones escritas y desarrolladas por Ted Brown) así como numerosos **modelos en tres dimensiones (3-D)**. Además, el sitio Web acompañante ofrece **más de 40 simulaciones**, que guían al estudiante en la realización de experimentos virtuales para descubrir y entender mejor conceptos químicos. La indicación de visitar el sitio Web acompañante es el icono



## Central Science Live - sitio Web acompañante

[www.pearsoneducacion.net/brown](http://www.pearsoneducacion.net/brown)

El sitio Web Brown/LeMay/Bursten ofrece un módulo de visualización de moléculas que contiene cientos de modelos moleculares. Lo nuevo para esta edición es el módulo de Actividades del estudiante, que contiene vídeos, animaciones y actividades.



# Aplicaciones

¿Por qué es la química “la ciencia central”? En este texto y en su curso reconocerá la importancia de la química para sus principales áreas de estudio y en el mundo a su alrededor. Verá por qué la química es fundamental para entender nuestro entorno, los nuevos avances tecnológicos y nuestra sociedad.

## Química y vida y La química en acción

Los recuadros *Química y vida* y *La química en acción* subrayan el impacto de la química sobre los sucesos mundiales, descubrimientos científicos y avances médicos. Su profesor podría pedirle leer estos ensayos, o usted podría querer leerlos por su cuenta. Le mostrarán una nueva perspectiva del mundo que lo rodea.



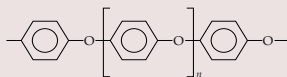
### La química en acción Hacia el automóvil de plástico

Hay muchos polímeros que se pueden formular y procesar de modo que adquieran suficiente resistencia estructural, rigidez y estabilidad ante el calor como para sustituir a los metales, el vidrio y otros materiales en diversas aplicaciones. La cubierta exterior de los motores eléctricos y aparatos caseros como cafeteras y abrelatas, por ejemplo, se fabrican con polímeros de fórmula especial. Los *polímeros de ingeniería* se producen específicamente para aplicaciones especiales mediante la selección y combinación de polímeros y la modificación de los pasos de su procesamiento. Por lo regular, cuestan menos o tienen un mejor desempeño que los materiales a los que sustituyen. Además, suele ser mucho más fácil moldear y dar color a las piezas individuales y ensamblarlas para crear el producto final.

El automóvil moderno ofrece muchos ejemplos de los avances que han logrado los polímeros de ingeniería en el diseño y la construcción de automóviles. Desde hace mucho, el interior de los vehículos consta principalmente de materiales plásticos. Gracias al desarrollo de materiales de alto desempeño, se han logrado avances

importantes en la introducción de polímeros de ingeniería como componentes de los motores y partes de carrocerías de los automóviles. Por ejemplo, la figura 12.14 muestra el múltiple de una serie de motores V-8 para camionetas y vagones Ford. El uso de un polímero de ingeniería en esta aplicación ahorra maquinado y varios pasos de ensamblado. El múltiple, hecho de nylon, debe ser estable a altas temperaturas.

También es posible moldear partes de la carrocería con polímeros de ingeniería. Los componentes hechos con estos polímeros suelen pesar menos que los componentes a los que sustituyen, y esto mejora el rendimiento del combustible. Los guardafangos del Nuevo Beetle de Volkswagen (Figura 12.15), por ejemplo, están hechos de nylon reforzado con un segundo polímero, éter de polifenileno (ppe), que tiene la estructura siguiente:



Dado que el polímero de éter de polifenileno, confiere rigidez y permanencia



### Química y vida Arsénico en el agua potable

En 2001 la Oficina de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) emitió una regla que reduce la norma de arsénico en los abastos públicos de agua de 50,000 ppm (equivalentes a 50 µg/L) a 10,000 ppm y que entrará en vigor en 2006. Casi todas las regiones de Estados Unidos tienden a tener niveles de arsénico de bajos a moderados (2000 a 10,000 ppb) en las aguas freáticas (Figura 22.43). La región occidental tiende a tener niveles más altos, provenientes principalmente de fuentes geológicas naturales de la zona.

En el agua las formas más comunes de arsénico son el ion arseniato y sus hidrogenaciones protonadas ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), y el ion arsenito y sus formas protonadas ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ). En conjunto, se hace referencia a estas especies, de acuerdo con el número de oxidación del arsénico, como arsénico(V) y arsénico(III), respectivamente. El arsénico(V) es el más frecuente en las aguas de superficie ricas en oxígeno (aeróbicas), en tanto que el arsénico(III) tiene más probabilidad de estar presente en aguas freáticas pobres en oxígeno (anaeróbicas). En el intervalo de pH de 4 a 10, el arsénico(V) está presente principalmente como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , y el arsénico(III), como el ácido neutro,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .



**Figura 22.43** Los condados (municipios) en los que al menos 10% de las muestras de agua freática tienen más de 10 ppm de As se indican mediante el color más intenso de la escala. A medida que el color de la escala se torna más claro, la escala pasa de 10 ppm, a 5 ppm, 3 ppm y finalmente a los casos donde menos de 10% de las muestras tienen más de 3 ppm de As. Las áreas blancas corresponden a las regiones de las que se tienen datos insuficientes.

para establecer los efectos de la diferente química y las distintas concentraciones fisiológicas en las diferentes enfermedades indican un incluso con niveles bajos de arsénico(V), por agua que requieren una prooxidación de arsénico(V), se dispone

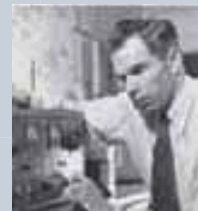
de varias estrategias de eliminación posibles. Por ejemplo, se puede agregar  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  para precipitar  $\text{FeAsO}_4$ , que después se elimina por filtración. Las pequeñas compañías proveedoras de agua de regiones donde el arsénico se encuentra presente de modo natural en las aguas freáticas tienen que los costos de reducir el arsénico incluso al nivel de 10,000 ppb las deje fuera del negocio, con lo cual los hogares dependerían totalmente de agua de pozos no tratada.



### Una perspectiva más detallada Glenn Seaborg y la historia del seaborgio

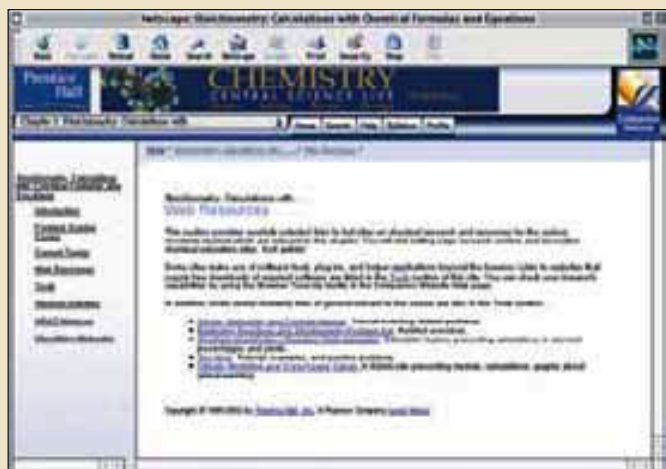
Antes de 1940, la tabla periódica terminaba en el uranio, el elemento número 92. Desde entonces, ningún científico ha tenido un impacto tan grande sobre la tabla periódica que Glenn Seaborg (1912-1999). Seaborg (Figura 2.18) ocupó el puesto de profesor en el departamento de química de la University of California, Berkeley, en 1937. En 1940, él y sus colegas Edwin McMillan, Arthur Wahl y Joseph Kennedy lograron aislar el plutonio (Pu) como producto de la reacción de uranio con neutrones. Hablaremos de las reacciones de este tipo, llamadas *reacciones nucleares*, en el capítulo 21. También veremos el papel clave que el plutonio desempeña en las reacciones de fisión nuclear, como las que se efectúan en las plantas nucleoelectricas y en las bombas atómicas.

Durante el periodo de 1944 a 1958, Seaborg y sus colaboradores también lograron identificar los elementos con número atómico del



## Una perspectiva más detallada

Los ensayos *Una perspectiva más detallada* complementan el material del capítulo cubriendo con mayor profundidad los temas de gran interés.



## Central Science Live — sitio Web acompañante

[www.pearsoneducacion.net/brown](http://www.pearsoneducacion.net/brown)

El sitio Web Brown/LeMay/Bursten ofrece un centro de recursos de Web que lo vincula con sitios Web selectos relacionados con la química. El sitio también le permite acceder a una área de **Temas de actualidad** en la que publicamos con regularidad artículos sobre química tomados de la prensa científica popular.

# Acerca de los autores



**Theodore L. Brown** recibió su doctorado de la Michigan State University en 1956; desde entonces, ha sido miembro del profesorado de la University of Illinois, Urbana-Champaign, donde ahora es profesor emérito de química. El profesor Brown fungió como vicescanciller de investigación y rector de The Graduate College durante 1980-1986, y como director fundador del Arnold and Mabel Beckman Institute for Advanced Science and Technology durante 1987-1993. El profesor Brown ha sido un Alfred P. Sloan Foundation Research Fellow y recibió una Guggenheim Fellowship. En 1972, recibió el American Chemical Society Award por investigaciones en química inorgánica, y otro American Chemical Society Award por servicios distinguidos en la promoción de la química inorgánica en 1993. Fue elegido miembro tanto de la American Association for the Advancement of Science como de la American Academy of Arts and Sciences.

**H. Eugene LeMay, Jr.** recibió su grado de licenciatura en química de la Pacific Lutheran University (Washington) y su doctorado en química en 1996 de la University of Illinois (Urbana). Después, se unió al profesorado de la University of Nevada, Reno, donde actualmente es profesor de química, siendo profesor visitante en la University of North Carolina at Chapel Hill, en el University College of Wales en Gran Bretaña y en la University of California, Los Angeles. El doctor LeMay es un profesor popular y eficaz, que ha enseñado a miles de estudiantes durante más de 35 años de docencia universitaria. Reconocido por la claridad de sus exposiciones y su sentido del humor, ha recibido varios premios universitarios por docencia, incluidos el University Distinguished Teacher of the Year Award (1991) y el primer Regent's Teacher Award otorgado por la State of Nevada Board of Regents.

**Bruce E. Bursten** Recibió su doctorado en química de la University of Wisconsin en 1978. Después de dos años como National Science Foundation Postdoctoral Fellow en la Texas A&M University, se unió al profesorado de The Ohio State University, donde actualmente es Distinguished University Professor. El profesor Bursten ha sido Camille and Henry Dreyfus Foundation Teacher-Scholar y Alfred P. Sloan Foundation Research Fellow. En Ohio State, recibió el University Distinguished Teaching Award en 1982 y en 1996, el Arts and Sciences Student Council Outstanding Teaching Award en 1984, y el University Distinguished Scholar Award en 1990. Además de sus actividades docentes, el programa de investigación del profesor Bursten se concentra en compuestos de los metales de transición y elementos actínidos. Sus investigaciones reciben el apoyo financiero de la National Science Foundation y el Department of Energy.

**Julia R. Burdge** recibió sus grados de licenciatura (1987) y de maestría (1990) en química de la University of South Florida (Tampa) y su doctorado en química de la University of Idaho (Moscow) en 1994. Después, se unió al profesorado de la University of Akron, donde dirigió el programa de química general entre 1994 y 2001. La profesora Burdge implementó el uso de nuevas tecnologías de educación, aportando importantes recursos a la ampliación del plan de estudios de química general, incluido un moderno laboratorio de computación para el uso de los estudiantes de química general. Goza de gran popularidad en las aulas por su capacidad para explicar los principios de la química en formas que los estudiantes pueden entender y apreciar. En fechas recientes, la profesora Burdge aceptó un puesto en el nuevo Honors College de la Florida Atlantic University en Jupiter, Florida, donde, además de enseñar, realizará investigaciones ecológicas con estudiantes de licenciatura.

# Capítulo 1

## Introducción: materia y medición

Imagen, tomada por el telescopio espacial Hubble, de una galaxia que está a 13 millones de años luz de la Tierra en la constelación meridional Circinus. Esta galaxia contiene grandes cantidades de gas y polvo. El hidrógeno, el gas más abundante, se encuentra como moléculas en las regiones frías, como átomos en las zonas calientes y como iones en las más calientes. Los procesos que se efectúan dentro de las estrellas crean otros elementos químicos a partir del hidrógeno, que es el elemento más simple.



1.1	El estudio de la química
1.2	Clasificaciones de la materia
1.3	Propiedades de la materia
1.4	Unidades de medición
1.5	Incertidumbre en las mediciones
1.6	Análisis dimensional

¿**ALGUNA VEZ** se ha preguntado por qué el hielo se derrite y el agua se evapora? ¿Por qué las hojas cambian de color en el otoño y cómo una batería genera electricidad? ¿Por qué si mantenemos fríos los alimentos se retarda su descomposición y cómo nuestros cuerpos usan los alimentos para mantener la vida? La química proporciona respuestas a estas preguntas y a un sinnúmero de otras similares. La **química**

es el estudio de las propiedades de los materiales y de los cambios que sufren éstos. Uno de los atractivos de aprender química es ver cómo los principios químicos operan en todos los aspectos de nuestra vida, desde las actividades cotidianas como encender un fósforo hasta cuestiones más trascendentes como el desarrollo de medicamentos para curar el cáncer y otras enfermedades.

El lector apenas se inicia en la aventura de estudiar química. En cierto sentido, este libro es su guía para el viaje. Esperamos que, a lo largo de sus estudios, este texto no sea sólo una fuente de información, sino también de disfrute. Tenga siempre presente que los conceptos y datos de la química que le pedirán aprender no son un fin en sí mismos, sino herramientas para entender mejor el mundo que nos rodea. Este primer capítulo sienta los cimientos para nuestro estudio presentando un panorama general de lo que trata la química, así como algunos aspectos fundamentales de la materia y de las mediciones científicas. La lista de la derecha, intitulada “Lo que veremos”, resume las ideas que consideraremos en el capítulo.

### ► Lo que veremos ◀

- Iniciaremos nuestro estudio con una perspectiva muy breve de qué es la química y por qué es útil estudiarla.
- Luego examinaremos las formas fundamentales de clasificar los materiales, distinguiendo entre *sustancias puras* y *mezclas*, y observando que hay dos tipos de sustancias puras básicamente distintas: *elementos* y *compuestos*.
- Luego consideraremos algunas de las *propiedades* que usamos para caracterizar, identificar y separar sustancias.
- Muchas propiedades se basan en mediciones cuantitativas, que tienen tanto números como unidades.
- Las unidades de medición empleadas en ciencias son las del *sistema métrico*, un sistema decimal de medidas.
- La incertidumbre inherente a todas las cantidades medidas y a las obtenidas de cálculos en los que intervienen cantidades medidas se expresa con el número de dígitos significativos o *cifras significativas* con que se informa un número.
- En los cálculos se utilizan números y unidades; utilizar las unidades correctas en un cálculo es una forma importante de comprobar que el resultado sea correcto.



## 1.1 El estudio de la química

Antes de viajar a una ciudad desconocida, es recomendable estudiar un mapa para tener una idea de cómo llegar ahí. Dado que el lector tal vez no está familiarizado con la química, le conviene formarse una idea general de lo que le espera antes de iniciar el viaje. De hecho, podríamos incluso preguntarnos por qué vamos a realizarlo.

### La perspectiva molecular de la química

La química implica estudiar las propiedades y el comportamiento de la materia. La **materia** es el material físico del universo; es cualquier cosa que tiene masa y ocupa espacio. Este libro, nuestro organismo, la ropa que usamos y el aire que respiramos son ejemplos de materia. No todas las formas de la materia son tan comunes o tan conocidas, pero incontables experimentos han demostrado que la enorme variedad de la materia en nuestro mundo se debe a combinaciones de apenas poco más de un ciento de sustancias muy básicas o elementales, llamadas **elementos**. Al avanzar en este texto, trataremos de relacionar las propiedades de la materia con su composición; esto es, con los elementos específicos que contiene.

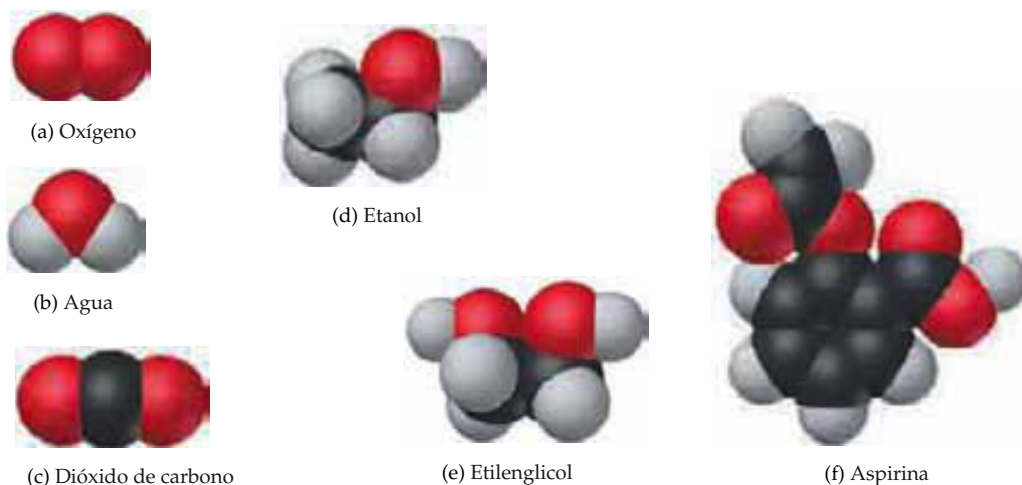
La química también proporciona antecedentes para entender las propiedades de la materia en términos de **átomos**, los bloques de construcción casi infinitesimalmente pequeños de la materia. Cada elemento se compone de una sola clase de átomos. Veremos que las propiedades de la materia se relacionan no sólo con las clases de átomos que contiene (*composición*), sino también con la organización de dichos átomos (*estructura*).

Los átomos se pueden combinar para formar **moléculas**, en las que dos o más átomos se unen en estructuras específicas. En todo este texto representaremos las moléculas con esferas coloreadas para mostrar cómo se enlazan sus átomos constituyentes (Figura 1.1 ▼). El color sólo es una forma conveniente de distinguir los átomos de diferentes elementos. Las moléculas de etanol y etilenglicol, representadas en la figura 1.1, difieren en su composición. El etanol contiene una esfera, que representa un átomo de oxígeno, mientras que el etilenglicol contiene dos.

Incluso diferencias, que pueden parecer triviales en la composición y estructura de las moléculas, pueden dar pie a diferencias profundas en sus propiedades. El etanol, también llamado alcohol de grano, es el alcohol de las bebidas como cerveza y vino. El etilenglicol, en cambio, es un líquido viscoso que se emplea en los anticongelantes.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Oxígeno, agua, dióxido de carbono, etanol, etilenglicol, aspirina  
(Oxygen, Water, Carbon Dioxide, Ethanol, Ethylene Glycol, Aspirin)



▲ **Figura 1.1** Modelos moleculares. Las esferas blancas, gris oscuro y rojo representan átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente.

gelantes para automóviles. Las propiedades de estas dos sustancias difieren en muchos aspectos, incluidas las temperaturas a las que se congelan y hierven. Uno de los retos que enfrentan los químicos es el de producir moléculas de forma controlada, creando nuevas sustancias con diferentes propiedades.

Todo cambio en el mundo observable —desde el agua en ebullición hasta los cambios que ocurren cuando nuestro organismo combate a los virus invasores— se basa en el mundo no observable de los átomos y las moléculas. Por tanto, conforme nos adentremos en el estudio de la química, comenzaremos a pensar dentro de dos reinos, el reino *macroscópico* de los objetos de tamaño ordinario (*macro* = grande) y el reino *submicroscópico* de los átomos. Efectuamos nuestras observaciones en el mundo macroscópico de nuestros sentidos ordinarios; en el laboratorio y en nuestro entorno. Sin embargo, para entender ese mundo debemos visualizar el comportamiento de los átomos.

### ¿Por qué estudiar química?

La química permite obtener un entendimiento importante de nuestro mundo y su funcionamiento. Se trata de una ciencia eminentemente práctica que tiene una influencia enorme sobre nuestra vida diaria. De hecho, la química está en el centro de muchas cuestiones que preocupan a casi todo mundo: el mejoramiento de la atención médica, la conservación de los recursos naturales, la protección del entorno, la satisfacción de nuestras necesidades diarias en cuanto a alimento, vestido y albergue. Con la ayuda de la química, hemos descubierto sustancias farmacéuticas que fortalecen nuestra salud y prolongan nuestra vida. Hemos aumentado la producción de alimentos mediante el desarrollo de fertilizantes y plaguicidas. Hemos creado plásticos y otros materiales que se usan en casi todas las facetas de nuestra vida. Desafortunadamente, algunos productos químicos también pueden dañar nuestra salud o el entorno. Nos conviene, como ciudadanos educados y consumidores, entender los profundos efectos, tanto positivos como negativos, que las sustancias químicas tienen sobre nuestra vida, y encontrar un equilibrio sobre su uso.

No obstante, casi todos los lectores de esta obra estarán estudiando química no sólo para satisfacer su curiosidad o para convertirse en consumidores o ciudadanos más informados, sino porque es un componente obligatorio de su plan de estudios. La carrera que están estudiando podría ser biología, ingeniería, agronomía, geología o algún otro campo. ¿Por qué tantos temas diversos tienen un vínculo esencial con la química? La respuesta es que la química, por su misma naturaleza, es la *ciencia central*. Nuestras interacciones con el mundo material hacen surgir preguntas fundamentales acerca de los materiales que nos rodean. ¿Qué composición y propiedades tienen? ¿Cómo interactúan con nosotros y con el entorno? ¿Cómo, por qué y cuándo cambian? Estas preguntas son importantes sea que el material forme parte de un *chip* de computadora de alta tecnología, un pigmento empleado por un pintor del Renacimiento o el ADN (o DNA, siglas usadas internacionalmente) que transmite información genética en nuestro cuerpo (Figura 1.2 ▼). La química proporciona respuestas a éstas y a innumerables preguntas más.



◀ **Figura 1.2** (a) Vista microscópica de un *chip* de computadora. (b) Pintura del Renacimiento, *Muchacha que lee*, por Vittore Carpaccio (1472-1526). (c) Hebra larga de ADN que se salió de una bacteria cuya pared celular sufrió daños.

Al estudiar química, aprenderemos a usar el potente lenguaje y las ideas que han surgido para describir y entender la materia. El lenguaje de la química es un lenguaje científico universal que se emplea ampliamente en otras disciplinas. Además, entender el comportamiento de los átomos y las moléculas nos permite comprender mejor otras áreas de la ciencia, la tecnología y la ingeniería modernas. Por esta razón, es probable que la química desempeñe un papel importante en su futuro. El lector estará mejor preparado para el futuro si amplía su entendimiento de los principios químicos, y el objetivo de este libro es ayudarlo a alcanzar esa meta.



## La química en acción La química y la industria química

Muchos conocemos productos químicos caseros comunes como los que se muestran en la figura 1.3 ▶, pero pocos nos damos cuenta de lo enorme e importante que es la industria química. Las ventas mundiales de productos químicos y relacionados con la química fabricados en Estados Unidos ascienden a más de 400,000 millones de dólares anuales. La industria química da empleo a más del 10% de todos los científicos e ingenieros y contribuye de manera importante a la economía estadounidense.

Se producen enormes cantidades de productos químicos cada año que sirven como materia prima en diversas aplicaciones, incluidas la fabricación de metales, plásticos, fertilizantes, medicamentos, combustibles, pinturas, adhesivos, plaguicidas, fibras sintéticas, *chips* microprocesadores y muchos otros productos. En la tabla 1.1 ▼ se enumeran los principales 10 productos químicos fabricados en Estados Unidos. Estudiaremos muchas de estas sustancias y sus usos conforme el curso avance.

Quienes tienen estudios de química cubren diversos puestos en la industria, el gobierno y las universidades. Los que trabajan en la industria química encuentran acomodo como químicos de laboratorio, realizando experimentos para desarrollar nuevos productos (investigación y desarrollo), analizando materiales (control de calidad) o ayudando a los clientes a usar los productos (ventas y servicio). Aquellos con más experiencia o capacitación pueden trabajar como gerentes o directores de empresas. También hay carreras alternas para las que la química puede servir como preparación: docencia, medicina, investigaciones biomédicas, informática, ecología, ventas técnicas, trabajo con organismos gubernamentales reguladores y leyes de patentes.



▲ Figura 1.3 Muchos productos de supermercado comunes tienen composiciones químicas muy sencillas.

TABLA 1.1 Los 10 principales productos químicos elaborados por la industria química en el 2000<sup>a</sup>

Lugar	Sustancia	Fórmula	Producción en el 2000 (miles de millones de libras)	Usos finales principales
1	Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	87	Fertilizantes, plantas químicas
2	Nitrógeno	N <sub>2</sub>	81	Fertilizantes
3	Oxígeno	O <sub>2</sub>	55	Acero, soldadura
4	Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	55	Plásticos, anticongelante
5	Cal viva	CaO	44	Papel, cemento, acero
6	Amoniaco	NH <sub>3</sub>	36	Fertilizantes
7	Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	32	Plásticos
8	Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	26	Fertilizantes
9	Cloro	Cl <sub>2</sub>	26	Blanqueadores, plásticos, purificación de agua
10	Hidróxido de sodio	NaOH	24	Producción de aluminio, jabón

<sup>a</sup>Casi todos los datos se tomaron de *Chemical and Engineering News*, 25 de junio de 2001, pp. 45 y 46.


## 1.2 Clasificaciones de la materia

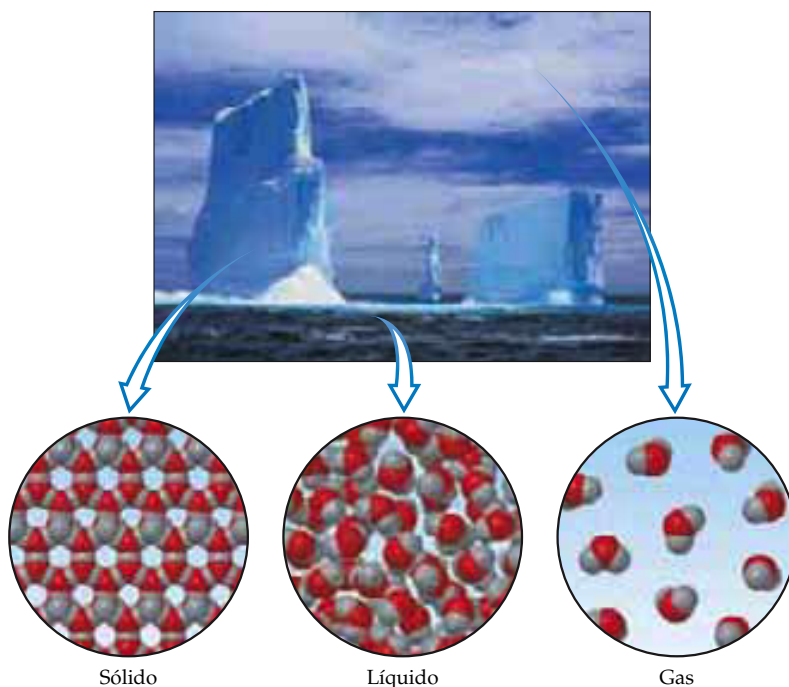
Iniciemos nuestro estudio de la química examinando algunas formas fundamentales de clasificar y describir la materia. Dos de los principales métodos de clasificación de la materia se basan en su estado físico (como gas, líquido o sólido) y en su composición (como elemento, compuesto o mezcla).

### Estados de la materia

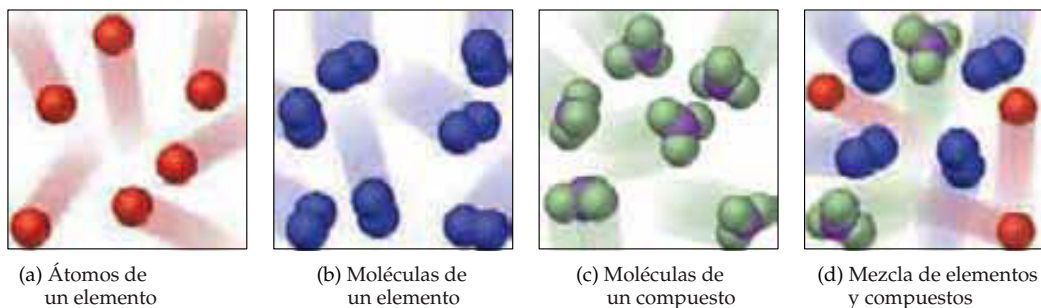
Una muestra de materia puede ser gaseosa, líquida o sólida. Estas tres formas de materia se denominan **estados de la materia**. Los estados de la materia difieren en algunas de sus propiedades observables. Un **gas** (también llamado *vapor*) no tiene volumen ni forma fijos; más bien, se ajusta al volumen y la forma del recipiente que lo contiene. Podemos comprimir un gas de modo que ocupe un volumen más pequeño, o expandirlo para ocupar uno mayor. Un **líquido** tiene un volumen definido independiente del recipiente pero no tiene forma específica; asume la forma de la porción del recipiente que ocupa. Un **sólido** tiene forma y volumen definidos; es rígido. Ni los líquidos ni los sólidos pueden comprimirse de forma apreciable.

Las propiedades de los estados pueden entenderse en el nivel molecular (Figura 1.4 ▼). En un gas, las moléculas están muy separadas y se mueven a alta velocidad, chocando repetidamente entre sí y con las paredes del recipiente. En un líquido, las moléculas están más cercanas, pero aún se mueven rápidamente, y pueden deslizarse unas sobre otras; por ello los líquidos fluyen fácilmente. En un sólido, las moléculas están firmemente unidas entre sí, por lo regular en patrones definidos dentro de los cuales las moléculas apenas pueden moverse un poco de esas posiciones fijas. Por ello, los sólidos tienen forma rígida.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Fases de la materia  
(Phases of Matter)



◀ **Figura 1.4** Los tres estados físicos del agua son vapor de agua, agua líquida y hielo. En esta fotografía vemos los estados sólido y líquido del agua. No podemos ver el vapor de agua. Lo que vemos cuando miramos vapor o nubes son pequeñas gotitas de agua líquida dispersas en la atmósfera. Las vistas moleculares muestran que las moléculas en el sólido están dispuestas en una forma más ordenada que en el líquido. Las moléculas del gas están mucho más separadas que en el líquido o en el sólido.



▲ **Figura 1.5** Cada elemento contiene una sola clase de átomos. Los elementos pueden consistir en átomos individuales, como en (a), o moléculas, como en (b). Los compuestos contienen dos o más átomos distintos enlazados químicamente, como en (c). Una mezcla contiene las unidades individuales de sus componentes, que en (d) se muestran como átomos y moléculas.

### Sustancias puras

La mayor parte de las formas de materia con las que nos topamos —por ejemplo, el aire que respiramos (un gas), la gasolina para los autos (un líquido) y la acera por la que caminamos (un sólido)— no son químicamente puras. No obstante, podemos descomponer, o separar, estas clases de materia en diferentes sustancias puras. Una **sustancia pura** (o simplemente *sustancia*) es materia que tiene propiedades definidas y una composición que no varía de una muestra a otra. El agua y la sal de mesa ordinaria (cloruro de sodio), que son los principales componentes del agua de mar, son ejemplos de sustancias puras.

Todas las sustancias son elementos o compuestos. Los **elementos** no pueden descomponerse en sustancias más simples. En el nivel molecular, cada elemento se compone de un solo tipo de átomo [Figura 1.5 (a y b) ▲]. Los **compuestos** son sustancias compuestas de dos o más elementos, y por tanto, contienen dos o más clases de átomos [Figura 1.5(c)]. El agua, por ejemplo, es un compuesto constituido por dos elementos, hidrógeno y oxígeno. La figura 1.5(d) muestra una mezcla de sustancias. Las **mezclas** son combinaciones de dos o más sustancias en las que cada sustancia conserva su propia identidad química.

### Elementos

En la actualidad se conocen 114 elementos, los cuales varían ampliamente en su abundancia, como se muestra en la figura 1.6 ▼. Por ejemplo, más del 90% de la corteza terrestre consta de sólo cinco elementos: oxígeno, silicio, aluminio, hierro y calcio. En contraste, sólo tres elementos (oxígeno, carbono e hidrógeno) constituyen más del 90% de la masa del cuerpo humano.

► **Figura 1.6** Elementos, en porcentaje en masa, en (a) la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera) y (b) el cuerpo humano.

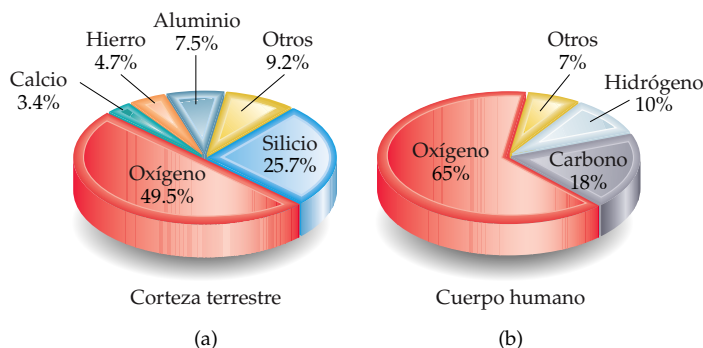


TABLA 1.2 Algunos elementos comunes y sus símbolos

Carbono	C	Aluminio	Al	Cobre	Cu (de <i>cuprum</i> )
Flúor	F	Bario	Ba	Hierro	Fe (de <i>ferrum</i> )
Hidrógeno	H	Calcio	Ca	Plomo	Pb (de <i>plumbum</i> )
Yodo	I (de <i>iodine</i> )	Cloro	Cl	Mercurio	Hg (de <i>hydrargyrum</i> )
Nitrógeno	N	Helio	He	Potasio	K (de <i>kalium</i> )
Oxígeno	O	Magnesio	Mg	Plata	Ag (de <i>argentum</i> )
Fósforo	P (de <i>phosphorus</i> )	Platino	Pt	Sodio	Na (de <i>natrium</i> )
Azufre	S (de <i>sulfur</i> )	Silicio	Si	Estaño	Sn (de <i>stannum</i> )

En la tabla 1.2 ▲ se enlistan algunos de los elementos más conocidos, junto con las abreviaturas químicas —o *símbolos* químicos— que usamos para denotarlos. Todos los elementos conocidos y sus símbolos se listan en el interior de la portada de este texto. La tabla en la que el símbolo de cada elemento se encierra en un cuadro se denomina *tabla periódica*. En ella, los elementos se disponen en columnas de modo que los que presentan propiedades muy parecidas queden juntos. Describiremos esta importante herramienta con mayor detalle en la Sección 2.5.

El símbolo de cada elemento consiste en una o dos letras, siendo la primera mayúscula. En muchos casos estos símbolos se derivan del nombre en inglés del elemento, pero a veces se derivan de su nombre en latín o griego (última columna de la tabla 1.2). El lector tendrá que aprender estos símbolos y otros que encontraremos más adelante en el texto.

## Compuestos

Casi todos los elementos pueden interactuar con otros elementos para formar compuestos. El hidrógeno gaseoso, por ejemplo, arde en oxígeno para formar agua. Por otro lado, es posible descomponer agua en sus elementos constituyentes pasando a través de ella una corriente eléctrica, como se muestra en la figura 1.7 ►. El agua pura, sea cual sea su origen, consiste en 11% de hidrógeno y 89% de oxígeno en masa. Esta composición macroscópica del agua corresponde a su composición molecular, que consta de dos átomos de hidrógeno combinados con uno de oxígeno. Como puede verse en la tabla 1.3 ▼, las propiedades del agua no se parecen a las de sus elementos componentes. El hidrógeno, el oxígeno y el agua son sustancias distintas.

La observación de que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma se conoce como **ley de la composición constante** (o **ley de las proporciones definidas**). El primero en proponer esta ley fue el químico francés Joseph Louis Proust (1754-1826) alrededor de 1800. Aunque esta ley se ha conocido durante casi 200 años, entre algunas personas persiste la creencia general de que hay una diferencia fundamental entre los compuestos preparados en el laboratorio y los compuestos correspondientes que se encuentran en la naturaleza. No obstante, un compuesto puro tiene la misma composición y propiedades sea cual sea su origen. Tanto los químicos como la naturaleza deben usar los mismos elementos y sujetarse a las mismas leyes naturales. Las diferencias de composición y propiedades entre dos sustancias indican que contienen distintos compuestos o que difieren en su grado de pureza.



▲ **Figura 1.7** El agua se descompone en sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno, cuando se hace pasar una corriente eléctrica directa a través suyo. El volumen de hidrógeno (derecha) es el doble que el volumen de oxígeno (izquierda).

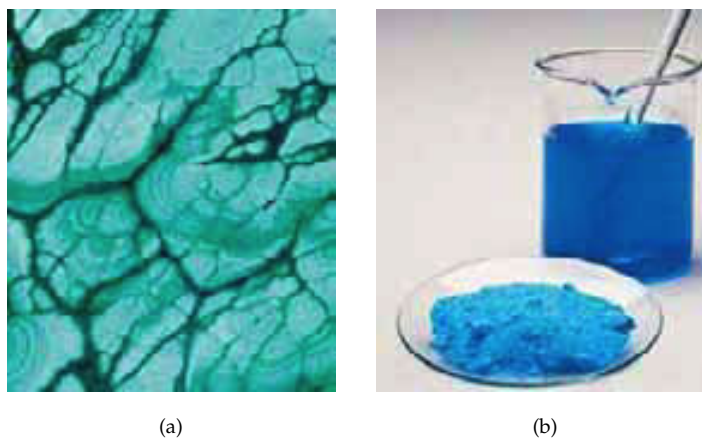
TABLA 1.3 Comparación de agua, hidrógeno y oxígeno

	Agua	Hidrógeno	Oxígeno
Estado <sup>a</sup>	Líquido	Gas	Gas
Punto de ebullición normal	100°C	-253°C	-183°C
Densidad <sup>a</sup>	1.00 g/mL	0.084 g/L	1.33 g/L
Inflamable	No	Sí	No

<sup>a</sup> A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar. (Véase la Sección 10.2.)



Ejercicios con el CD-ROM  
Electrólisis del agua  
(Electrolysis of Water)



► **Figura 1.8** (a) Muchos materiales comunes, como las rocas, son heterogéneos. Esta fotografía ampliada es de *malaquita*, un mineral de cobre. (b) Las mezclas homogéneas se llaman disoluciones. Muchas sustancias, como el sólido azul que se muestra en esta fotografía (sulfato de cobre), se disuelven en agua para formar soluciones.

## Mezclas

Casi toda la materia que nos rodea consiste en mezclas de sustancias. Cada sustancia de una mezcla conserva su identidad química, y por tanto, sus propiedades. Mientras que las sustancias puras tienen composición fija, la composición de una mezcla puede variar. Una taza de café endulzado, por ejemplo, puede contener poca o mucha azúcar. Las sustancias que constituyen una mezcla (como azúcar y agua) se denominan *componentes* de la mezcla.

Algunas mezclas, como la arena, las rocas y la madera, no tienen la misma composición, propiedades y aspecto en todos sus puntos. Tales mezclas son *heterogéneas* [Figura 1.8(a) ▲]. Las mezclas que son uniformes en todos sus puntos son *homogéneas*. El aire es una mezcla homogénea de las sustancias gaseosas nitrógeno, oxígeno y cantidades más pequeñas de otras sustancias. El nitrógeno del aire tiene todas las propiedades del nitrógeno puro, porque tanto la sustancia pura como la mezcla, contienen las mismas moléculas de nitrógeno. La sal, el azúcar y muchas otras sustancias se disuelven en agua para formar mezclas homogéneas [Figura 1.8(b)]. Las mezclas homogéneas también se llaman **disoluciones**. La figura 1.9 ► resume la clasificación de la materia en elementos, compuestos y mezclas.

### EJERCICIO TIPO 1.1

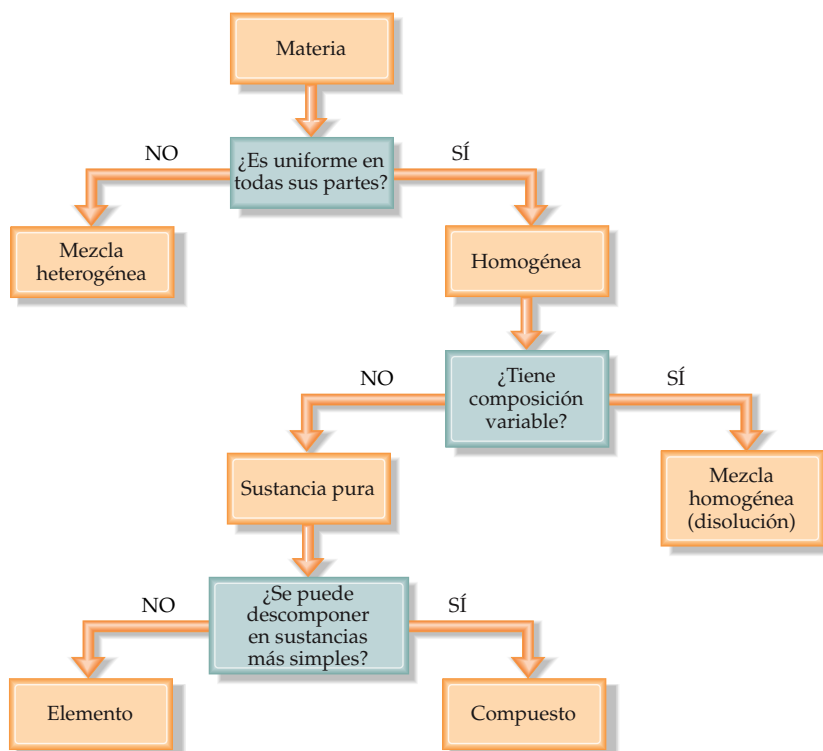
El “oro blanco” empleado en joyería contiene dos elementos, oro y paladio. Dos muestras distintas de oro blanco difieren en las cantidades relativas de oro y paladio que contienen. Ambas tienen composición uniforme. Sin saber más acerca de los materiales, ¿cómo clasificaría al oro blanco?

**Solución** Usemos el esquema de la figura 1.9. Dado que el material es uniforme, es homogéneo. Puesto que su composición difiere entre las dos muestras, no puede ser un compuesto; debe ser una mezcla homogénea. Podemos decir que el oro y el paladio forman una disolución sólida.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La aspirina se compone de 60.0% de carbono, 4.5% de hidrógeno y 35.5% de oxígeno en masa, sea cual sea su origen. ¿La aspirina es una mezcla o un compuesto?

**Respuesta:** un compuesto, porque su composición es constante



▲ **Figura 1.9** Esquema de clasificación de la materia. En el nivel químico, toda la materia se clasifica en última instancia como elementos o compuestos.



Ejercicios con el CD-ROM  
Clasificación de la materia  
(Classification of Matter)

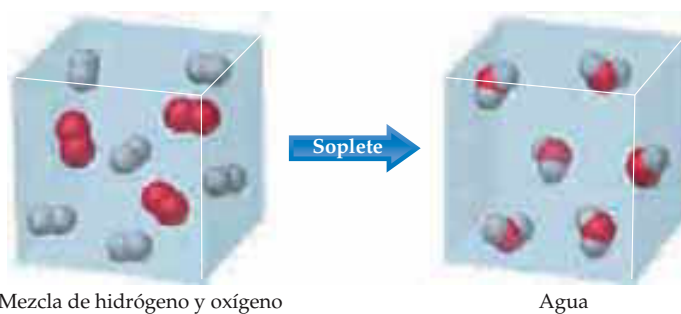
## 1.3 Propiedades de la materia

Cada sustancia tiene un conjunto único de *propiedades*: características que permiten reconocerla y distinguirla de otras sustancias. Por ejemplo, las propiedades dadas en la tabla 1.3 nos permiten distinguir el hidrógeno, el oxígeno y el agua. Las propiedades de la materia se pueden agrupar en dos categorías: físicas y químicas. Podemos medir las **propiedades físicas** sin cambiar la identidad ni la composición de la sustancia. Estas propiedades incluyen color, olor, densidad, punto de fusión, punto de ebullición y dureza. Las **propiedades químicas** describen la forma en que una sustancia puede cambiar o *reaccionar* para formar otras sustancias. Por ejemplo, una propiedad química común es la inflamabilidad, la capacidad de una sustancia para arder en presencia de oxígeno.

Algunas propiedades —como la temperatura, el punto de fusión y la densidad— no dependen de la cantidad de muestra que se está examinando. Estas propiedades, llamadas **propiedades intensivas**, son especialmente útiles en química porque muchas de ellas pueden servir para *identificar* las sustancias. Las **propiedades extensivas** de las sustancias dependen de la cantidad de la muestra e incluyen mediciones de la masa y el volumen. Las propiedades extensivas tienen que ver con la *cantidad* de sustancia presente.



► **Figura 1.10** En las reacciones químicas, la identidad química de las sustancias cambia. Aquí, una mezcla de hidrógeno y oxígeno sufre un cambio químico para formar agua.

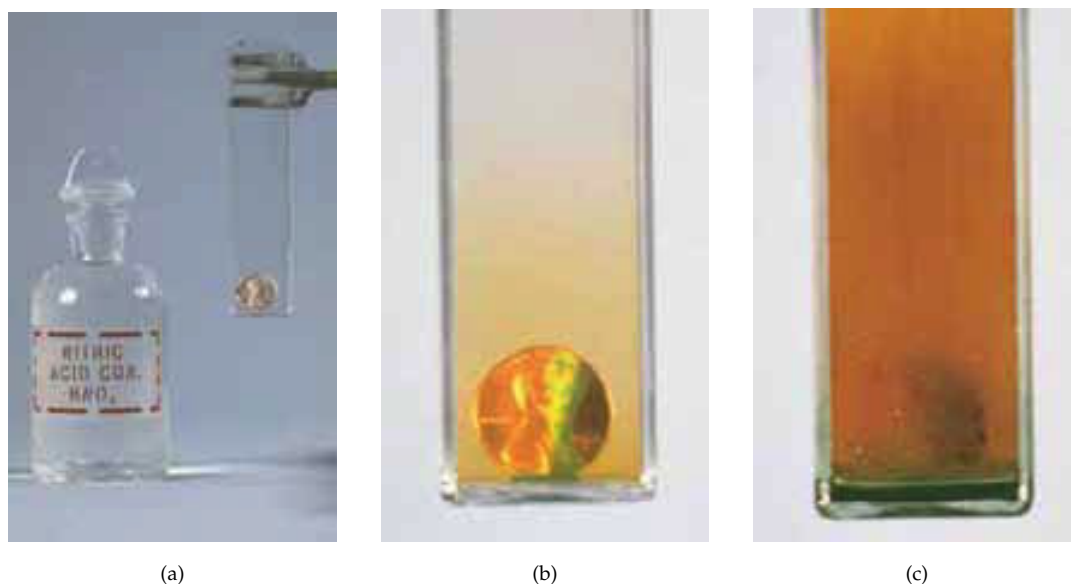


### Cambios físicos y químicos

Al igual que se hace con las propiedades de una sustancia, los cambios que sufren las sustancias se pueden clasificar como físicos o químicos. Durante un **cambio físico**, las sustancias varían su apariencia física pero no su composición. La evaporación del agua es un cambio físico. Cuando el agua se evapora, cambia del estado líquido al gaseoso, pero sigue estando constituida por moléculas de agua, como se mostró en la figura 1.4. Todos los **cambios de estado** (por ejemplo, de líquido a gas o de líquido a sólido) son cambios físicos.

En los **cambios químicos** (también llamados **reacciones químicas**), las sustancias se transforman en sustancias químicamente distintas. Por ejemplo, cuando se quema hidrógeno en aire, sufre un cambio químico porque se combina con oxígeno para formar agua. Este proceso, visto desde la perspectiva molecular, se ilustra en la figura 1.10 ▲.

Los cambios físicos pueden ser drásticos. En el siguiente relato, Ira Remsen, autor de un gustoso texto de química publicado en 1901, describe sus primeras experiencias con las reacciones químicas. La reacción química que observó se muestra en la figura 1.11 ▼.



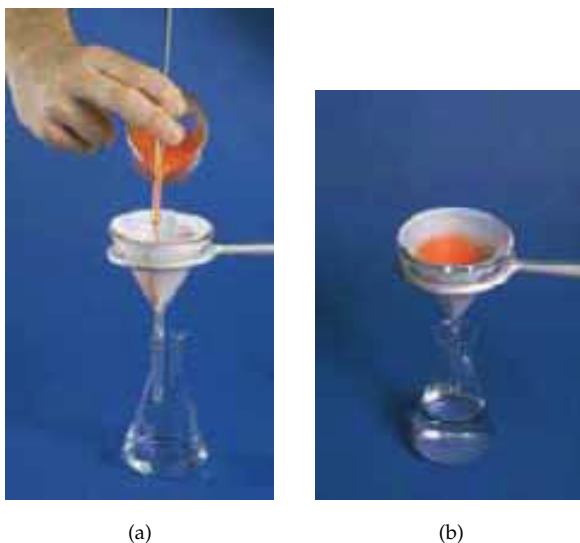
▲ **Figura 1.11** La reacción química entre un centavo de cobre y ácido nítrico. El cobre disuelto produce la disolución azul-verdosa; el gas marrón rojizo que se produce es dióxido de nitrógeno.

Mientras leía un texto de química, me topé con la afirmación de que “el ácido nítrico actúa sobre el cobre”, y decidí averiguar qué significaba esto. Habiendo encontrado un poco de ácido nítrico, sólo me faltaba aprender qué significaban las palabras “actúa sobre”. En aras de este conocimiento, estaba incluso dispuesto a sacrificar uno de los pocos centavos de cobre que tenía en mi haber. Coloqué uno de ellos en la mesa, abrí un frasco rotulado “Ácido nítrico”, vertí un poco del líquido sobre el cobre y me preparé a efectuar una observación. Pero, ¿qué maravilla estaba contemplando? El centavo ya había cambiado, y el cambio no había sido pequeño. Un líquido azul-verdoso espumaba y producía humos sobre el centavo y sobre la mesa. El aire adquirió un color rojo oscuro. ¿Cómo podía pararse esto? Intenté coger el centavo y lanzarlo por la ventana, y aprendí algo más: el ácido nítrico actúa sobre los dedos. El dolor me orilló a efectuar otro experimento no premeditado. Froté los dedos contra mi pantalón y descubrí que el ácido nítrico actúa sobre los pantalones. Ése fue el experimento más impresionante que jamás he realizado, y lo sigo relatando todavía con interés; fue una revelación para mí. Es evidente que la única forma de enterarse de este tipo de acciones extraordinarias es ver los resultados, experimentar, trabajar en el laboratorio.

## Separación de mezclas

Dado que cada componente de una mezcla conservan sus propiedades, podemos separar una mezcla en sus componentes aprovechando las diferencias en sus propiedades. Por ejemplo, una mezcla heterogénea de limaduras de hierro y limaduras de oro podría separarse, trocito por trocito y con base en el color, en hierro y oro. Una estrategia menos tediosa sería usar un imán para atraer las limaduras de hierro, dejando atrás las partículas de oro. También podemos aprovechar una importante diferencia química entre estos dos metales: muchos ácidos disuelven el hierro pero no el oro. Por tanto, si colocamos nuestra mezcla en un ácido apropiado, el hierro se disolverá y sólo quedará el oro. Luego podrían separarse las sustancias por *filtración*, procedimiento que se ilustra en la figura 1.12 ▼. Tendríamos que usar otras reacciones químicas, que conoceremos más adelante, para transformar el hierro disuelto otra vez en metal.

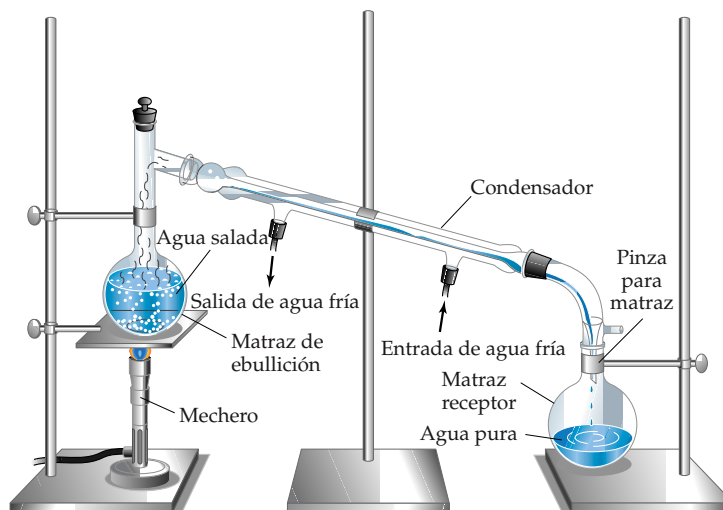
Podemos separar mezclas homogéneas en sus constituyentes de formas similares. Por ejemplo, el agua tiene un punto de ebullición mucho más bajo que la sal de mesa; ésta es más *volátil*. Si hervimos una disolución de sal y agua, ésta, al ser más volátil, se evaporará, y la sal quedará en el fondo del recipiente. El vapor de agua se



◀ **Figura 1.12** Separación por filtración. Una mezcla de un sólido y un líquido se vierte a través de un medio poroso, en este caso papel filtro. El líquido atraviesa el papel, mientras que el sólido permanece en éste.



Ejercicios con el CD-ROM  
Destilación de agua salada  
(Distillation of Saltwater)

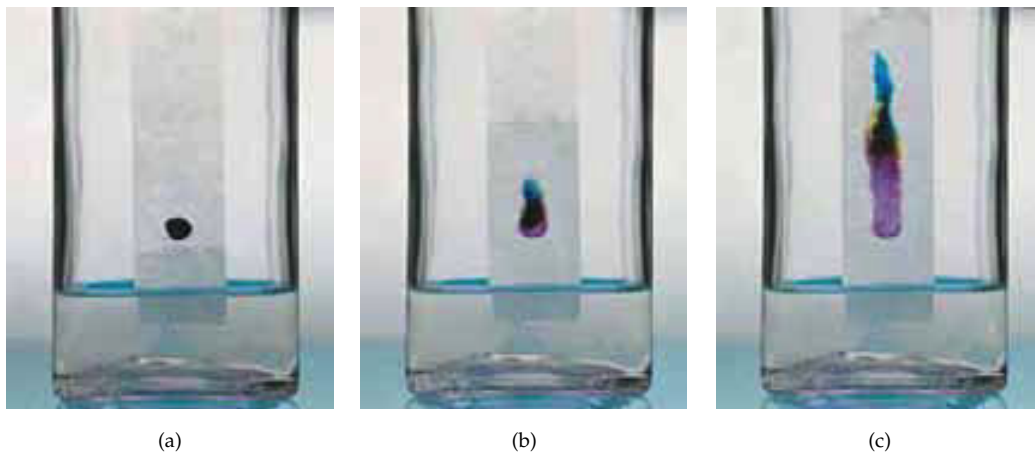


▲ **Figura 1.13** Aparato sencillo para separar una disolución de cloruro de sodio (agua salada) en sus componentes. Al hervir la disolución, el agua se evapora, y luego se condensa y recoge en el matraz receptor. Una vez que se ha evaporado toda el agua, queda cloruro de sodio puro en el matraz de ebullición.

convierte otra vez en líquido en las paredes de un condensador (Figura 1.13 ▲). Este proceso se llama *destilación*.

También podemos aprovechar las diferentes capacidades de las sustancias para adherirse a las superficies de diversos sólidos como el papel y el almidón, y así separar mezclas. Éste es el fundamento de la *cromatografía* (literalmente, “escritura en colores”), una técnica que puede producir resultados hermosos e impactantes. En la figura 1.14 ▼ se muestra un ejemplo de la separación cromatográfica de una tinta.

Ejercicios con el CD-ROM  
Cromatografía de tinta en papel  
(Paper Chromatography of Ink)



▲ **Figura 1.14** Separación de tinta en sus componentes mediante cromatografía en papel. (a) El agua comienza a subir por el papel. (b) El agua pasa por la mancha de tinta, disolviendo diferentes componentes de la tinta con distinta rapidez. (c) El agua ha separado la tinta en sus diversos componentes.



## Una perspectiva más detallada El método científico

La química es una ciencia experimental. La idea de usar experimentos para entender la naturaleza nos parece un patrón de razonamiento muy común hoy en día, pero hubo una época, antes del siglo XVII, en la que raras veces se experimentaba. Los antiguos griegos, por ejemplo, no se basaban en experimentos para probar sus ideas.

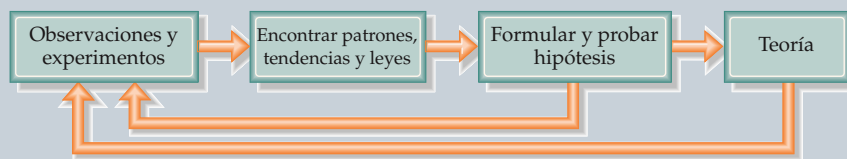
Aunque dos científicos casi nunca enfocan el mismo problema de la misma manera exactamente, existen pautas para la práctica de la ciencia que han adquirido el nombre de **método científico**. Estas pautas se bosquejan en la figura 1.15 ▼. Comenzamos por recabar información, o *datos*, mediante observaciones y experimentos. Sin embargo, la recolección de información no es la meta final. Lo que se busca es encontrar un patrón o sentido de orden en nuestras observaciones, y entender el origen de ese orden.

Al realizar nuestros experimentos, podríamos comenzar a ver patrones que nos llevan a una *explicación tentativa* o **hipótesis** que nos guía para planear experimentos adicionales. En algún momento, tal vez logremos vincular un gran número de observaciones en términos de un solo enunciado o ecuación llamado ley científica. Una **ley científica** es una expresión verbal concisa o una ecuación matemática que resume una amplia variedad de observaciones y experiencias. Tendemos a considerar las leyes de la naturaleza como las reglas fundamentales bajo las cuales ella opera. Sin embargo, no es tanto que la materia obedezca las leyes de la naturaleza, sino más bien que sus leyes describen el comportamiento de la materia.

En muchas etapas de nuestros estudios tal vez propongamos explicaciones de por qué la naturaleza se comporta de cierta manera. Si una hipótesis tiene la suficiente generalidad y predice de forma

consistente hechos que todavía no se observan, se le denomina teoría o modelo. Una **teoría** es una explicación de los principios generales de ciertos fenómenos, apoyada en una cantidad considerable de pruebas o hechos. Por ejemplo, la teoría de la relatividad de Einstein fue una forma nueva y revolucionaria de ver el espacio y el tiempo. Sin embargo, fue algo más que una simple hipótesis, porque sirvió para hacer predicciones que se podían probar experimentalmente. Cuando se realizaron esos experimentos, los resultados coincidieron en general con las predicciones, y no podían explicarse con la teoría anterior del espacio-tiempo basada en los trabajos de Newton. Así, la teoría especial de la relatividad quedó sustentada, aunque no demostrada. De hecho, es imposible demostrar que una teoría es absolutamente correcta.

Conforme avancemos en este texto, pocas veces tendremos la oportunidad de comentar las dudas, conflictos, choques de personalidades y revoluciones de percepción que han dado lugar a nuestras ideas actuales. Necesitamos ser conscientes de que el hecho de que podamos presentar los resultados de la ciencia de forma tan concisa y pulcra en los libros de texto no quiere decir que el progreso científico sea continuo, seguro y predecible. Algunas de las ideas que hemos presentado en este texto tardaron siglos en desarrollarse e implicaron a un gran número de científicos. Adquirimos nuestra visión del mundo natural parándonos en los hombros de los científicos que vinieron antes de nosotros. Aprovechemos esta visión. Durante nuestros estudios, ejercitemos la imaginación. No debemos dudar en hacer preguntas atrevidas cuando se nos ocurran; ¡podríamos descubrir algo fascinante!



▲ **Figura 1.15** El método científico es una forma general de enfocar los problemas que implica hacer observaciones, buscar patrones en ellas, formular hipótesis para explicar las observaciones y probar esas hipótesis con experimentos adicionales. Las hipótesis que resisten tales pruebas y demuestran su utilidad para explicar y predecir un comportamiento reciben el nombre de teorías.

## 1.4 Unidades de medición

Muchas propiedades de la materia son *cuantitativas*; es decir, están asociadas a números. Cuando un número representa una cantidad medida, siempre debemos especificar las unidades de esa cantidad. Decir que la longitud de un lápiz es 17.5 no tiene sentido. Decir que mide 17.5 centímetros (cm) especifica correctamente la longitud. Las unidades que se emplean para mediciones científicas son las del **sistema métrico**.

El sistema métrico, que se desarrolló inicialmente en Francia a fines del siglo XVIII, se emplea como sistema de medición en casi todos los países del mundo. En Estados Unidos se ha usado tradicionalmente el sistema inglés, aunque el empleo del sistema métrico se ha hecho más común en los últimos años. Por ejemplo, el contenido de casi todos los productos enlatados y bebidas gaseosas en las tiendas de



▲ **Figura 1.16** Las unidades métricas se están haciendo cada vez más comunes en Estados Unidos, como lo ejemplifica el volumen impreso en este recipiente.

abarrotes ya se da en unidades tanto métricas como inglesas, como se aprecia en la figura 1.16 ◀.

## Unidades SI

En 1960 se llegó a un acuerdo internacional que especificaba un grupo de unidades métricas para emplearse en las mediciones científicas. Estas unidades se denominan **unidades SI**, que es la abreviatura de *Système International d'Unités*. El sistema SI tiene siete *unidades fundamentales* de las cuales se derivan todas las demás. En la tabla 1.4 ▼ se presentan dichas unidades fundamentales y sus símbolos. En este capítulo consideraremos las unidades fundamentales de longitud, masa y temperatura.

**TABLA 1.4** Unidades SI fundamentales

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviatura
Masa	Kilogramo	kg
Longitud	Metro	m
Tiempo	Segundo	s <sup>a</sup>
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Corriente eléctrica	Ampere	A
Intensidad luminosa	Candela	cd

<sup>a</sup> Se usa con frecuencia la abreviatura seg.

Se utiliza una serie de prefijos para indicar fracciones decimales o múltiplos de diversas unidades. Por ejemplo, el prefijo *mili-* representa la fracción  $10^{-3}$  de una unidad: un miligramo (mg) es  $10^{-3}$  gramos (g), un milímetro (mm) es  $10^{-3}$  metros (m), etc. En la tabla 1.5 ▼ se presentan los prefijos que se usan con mayor frecuencia en química. Al emplear el sistema SI y al resolver los problemas de este texto, es importante utilizar la notación exponencial. Si el lector no está familiarizado con la notación exponencial o desea repasarla, consulte el apéndice A.1.

Aunque se está procurando dejar de usar gradualmente las unidades que no pertenecen al SI, todavía hay algunas que los científicos usan comúnmente. Cada vez que nos topeemos con una unidad no SI en el texto, daremos también la unidad SI apropiada.

## Longitud y masa

La unidad SI fundamental para la *longitud* es el metro (m), una distancia un poco mayor que una yarda. Las relaciones entre las unidades del sistema inglés y del sistema métrico que usaremos con mayor frecuencia en este texto aparecen en la parte interior de la contraportada. Explicaremos cómo convertir unidades inglesas en unidades métricas, y viceversa, en la Sección 1.6.

**TABLA 1.5** Prefijos selectos empleados en el sistema SI

Prefijo	Abreviatura	Significado	Ejemplo
Giga	G	$10^9$	1 gigmetro (Gm) = $1 \times 10^9$ m
Mega	M	$10^6$	1 megmetro (Mm) = $1 \times 10^6$ m
Kilo	k	$10^3$	1 kilómetro (km) = $1 \times 10^3$ m
Deci	d	$10^{-1}$	1 decímetro (dm) = 0.1 m
Centi	c	$10^{-2}$	1 centímetro (cm) = 0.01 m
Mili	m	$10^{-3}$	1 milímetro (mm) = 0.001 m
Micro	$\mu^a$	$10^{-6}$	1 micrómetro ( $\mu$ m) = $1 \times 10^{-6}$ m
Nano	n	$10^{-9}$	1 nanómetro (nm) = $1 \times 10^{-9}$ m
Pico	p	$10^{-12}$	1 picómetro (pm) = $1 \times 10^{-12}$ m
Femto	f	$10^{-15}$	1 femtómetro (fm) = $1 \times 10^{-15}$ m

<sup>a</sup> Ésta es la letra griega mu.

La **masa\*** es una medida de la cantidad de materia que hay en un objeto. La unidad SI fundamental para la masa es el kilogramo (kg), que es aproximadamente igual a 2.2 libras (lb). Esta unidad fundamental no es correcta en cuanto a que utiliza el prefijo, *kilo-*, en lugar de la palabra *gramo* sola, ya que obtenemos otras unidades de masa añadiendo prefijos a la palabra *gramo*.

### EJERCICIO TIPO 1.2

¿Qué nombre se da a la unidad que es igual a (a)  $10^{-9}$  gramos; (b)  $10^{-6}$  segundos; (c)  $10^{-3}$  metros?

**Solución** En cada caso, podemos remitirnos a la tabla 1.5 para encontrar el prefijo que corresponde a cada una de las fracciones decimales: (a) nanogramo, ng; (b) microsegundo,  $\mu$ s; (c) milímetro, mm.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) ¿Qué fracción decimal de un segundo es un picrosegundo, ps? (b) Exprese la medición  $6.0 \times 10^3$  m empleando un prefijo que sustituya la potencia de 10. (c) Use la notación exponencial estándar para expresar 3.76 mg en gramos.

**Respuestas:** (a)  $10^{-12}$  segundos; (b) 6.0 km; (c)  $3.76 \times 10^{-3}$  g

## Temperatura

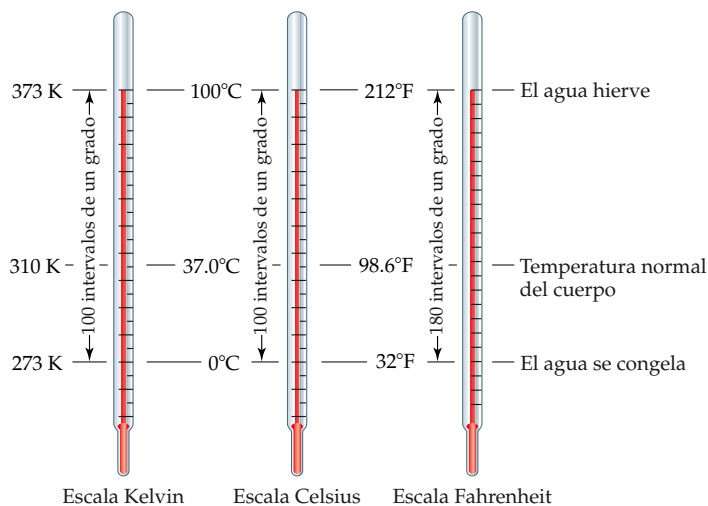
Sentimos la temperatura como una medida de la calidez o frialdad de un objeto. En realidad, la temperatura determina la dirección de flujo del calor. El calor siempre fluye espontáneamente de una sustancia que está a una temperatura más alta hacia una que está a una temperatura más baja. Por ello, sentimos la entrada de energía cuando tocamos un objeto caliente, y sabemos que ese objeto está a una temperatura más alta que nuestra mano.

Las escalas de temperatura que comúnmente se emplean en los estudios científicos son las escalas Celsius y Kelvin. La **escala Celsius** también es la escala de temperatura cotidiana en la mayor parte de los países (Figura 1.17 ►), y se basó originalmente en la asignación de  $0^\circ\text{C}$  al punto de congelación del agua y  $100^\circ\text{C}$  a su punto de ebullición en el nivel del mar (Figura 1.18 ▼).



▲ **Figura 1.17** Muchos países emplean la escala de temperatura Celsius en la vida cotidiana, como pone de manifiesto este sello de correo australiano.

\* La masa y el peso no son términos intercambiables, aunque mucha gente piensa, incorrectamente, que son la misma cosa. El *peso* de un objeto es la fuerza que su masa ejerce debido a la gravedad. En el espacio, donde las fuerzas gravitacionales son muy débiles, un astronauta puede carecer de peso, pero no puede carecer de masa. De hecho, la masa del astronauta en el espacio es la *misma* que en la Tierra.



▼ **Figura 1.18** Comparación de las escalas de temperatura Kelvin, Celsius y Fahrenheit.

La **escala Kelvin** es la escala de temperatura SI, y la unidad SI de temperatura es el kelvin (K). Históricamente, la escala Kelvin se basó en las propiedades de los gases; sus orígenes se estudiarán en el capítulo 10. El cero en esta escala es la temperatura más baja que puede alcanzarse,  $-273.15^{\circ}\text{C}$ , a la cual llamamos *cero absoluto*. Ambas escalas, Celsius y Kelvin, tienen unidades del mismo tamaño; es decir, un kelvin tiene el mismo tamaño que un grado Celsius. Por tanto, la relación entre las escalas Kelvin y Celsius es la siguiente:

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad [1.1]$$

El punto de congelación del agua,  $0^{\circ}\text{C}$ , es 273.15 K (Figura 1.18). Adviértase que no usamos un signo de grado ( $^{\circ}$ ) con temperaturas en la escala Kelvin.

La escala de temperatura común en Estados Unidos es la *escala Fahrenheit*, que no se emplea generalmente en estudios científicos. En esa escala, el agua se congela a  $32^{\circ}\text{F}$  y hierve a  $212^{\circ}\text{F}$ . Las escalas Fahrenheit y Celsius están relacionadas como sigue:

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(^{\circ}\text{F} - 32) \quad \text{o bien} \quad ^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad [1.2]$$

### EJERCICIO TIPO 1.3

Un pronosticador del tiempo predice que durante el día la temperatura alcanzará  $31^{\circ}\text{C}$ . Expresese esa temperatura (a) en K; (b) en  $^{\circ}\text{F}$ .

#### Solución

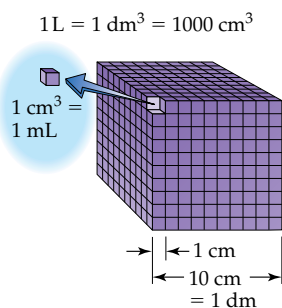
(a) Usando la ecuación 1.1, tenemos  $\text{K} = 31 + 273 = 304 \text{ K}$

(b) Usando la ecuación 1.2, tenemos  $^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}(31) + 32 = 56 + 32 = 88^{\circ}\text{F}$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El etilenglicol, el principal ingrediente de los anticongelantes, se congela a  $-11.5^{\circ}\text{C}$ . Expresese ese punto de congelación en (a) K; (b)  $^{\circ}\text{F}$ .

Respuestas: (a) 261.7 K; (b)  $11.3^{\circ}\text{F}$



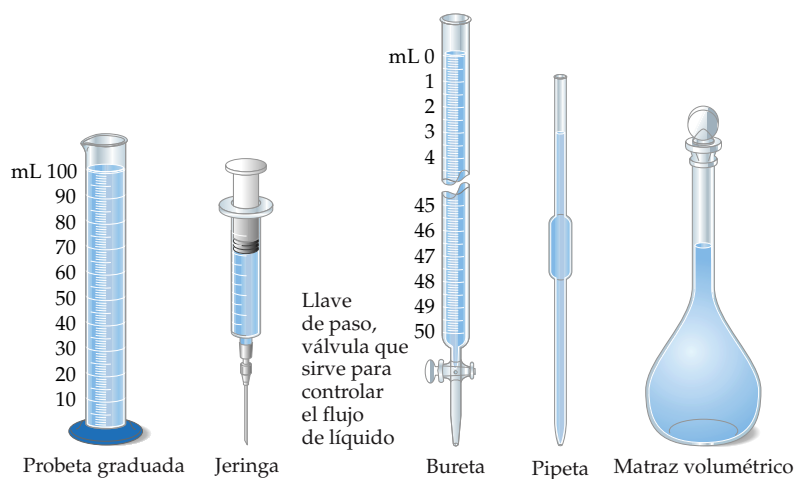
▲ **Figura 1.19** Un litro es el mismo volumen que un decímetro cúbico,  $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$ . Cada decímetro cúbico contiene 1000 centímetros cúbicos,  $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$ . Cada centímetro cúbico equivale a un mililitro,  $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$ .

## Unidades derivadas del SI

Las unidades SI fundamentales de la tabla 1.4 sirven para derivar las unidades de otras cantidades. Para ello, tomamos la ecuación que se va a resolver y sustituimos por las unidades fundamentales apropiadas. Por ejemplo, la velocidad se define como el cociente de la distancia entre el tiempo transcurrido. Por tanto, la unidad SI para la velocidad es la unidad SI para la distancia (longitud) dividida entre la unidad SI para el tiempo, m/s, que se lee “metros por segundo”. Encontraremos muchas unidades derivadas, como las de fuerza, presión y energía, más adelante en este texto. En este capítulo examinaremos las unidades derivadas para volumen y densidad.

## Volumen

El *volumen* de un cubo está dado por su longitud al cubo (longitud)<sup>3</sup>. Por tanto, la unidad SI fundamental del volumen es el metro cúbico ( $\text{m}^3$ ), el volumen de un cubo que tiene 1 m por lado. En química, es común utilizar unidades más pequeñas como el centímetro cúbico,  $\text{cm}^3$  (que a veces se escribe cc). Otra unidad de volumen de uso común en química es el *litro* (L), que equivale a un decímetro cúbico ( $\text{dm}^3$ ) y es un poco más de un cuarto de galón. El litro es la primera unidad métrica que hemos visto que *no* es una unidad SI. Hay 1000 mililitros (mL) en un litro (Figura 1.19 ◀), y cada mililitro es el mismo volumen que un centímetro cúbico:  $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$ . Los términos *mililitro* y *centímetro cúbico* se emplean indistintamente para expresar volumen.



◀ **Figura 1.20** Aparatos comunes empleados en el laboratorio de química para medir y entregar volúmenes de líquido. La probeta graduada, la jeringa y la bureta sirven para entregar volúmenes variables de líquido; la pipeta sirve para entregar un volumen específico de líquido; el matraz volumétrico contiene un volumen específico de líquido cuando se le llena hasta la marca.

En la figura 1.20 ▲ se ilustran los aparatos que se usan con mayor frecuencia en química para medir volúmenes. Las jeringas, buretas y pipetas entregan líquidos con mucha mayor exactitud que las probetas graduadas. Los matraces volumétricos sirven para contener volúmenes específicos de líquido.

## Densidad

La **densidad** se utiliza ampliamente para caracterizar las sustancias; se define como la cantidad de masa en una unidad de volumen de la sustancia:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad [1.3]$$

Las densidades de sólidos y líquidos se expresan comúnmente en unidades de gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) o gramos por mililitro ( $\text{g}/\text{mL}$ ). Las densidades de algunas sustancias comunes se dan en la tabla 1.6 ▼. No es coincidencia que la densidad del agua sea  $1.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ ; el gramo se definió originalmente como la masa de 1 mL de agua a una temperatura específica. Dado que casi todas las sustancias cambian de volumen al calentarse o enfriarse, la densidad depende de la temperatura. Al informar densidades, se debe especificar la temperatura. Por lo regular se supone que la temperatura es  $25^\circ\text{C}$ , la temperatura ambiente normal, si no se indica la temperatura.

**TABLA 1.6** Densidades de algunas sustancias a  $25^\circ\text{C}$

Sustancia	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Aire	0.001
Madera balsa	0.16
Etanol	0.79
Agua	1.00
Etilenglicol	1.09
Azúcar de mesa	1.59
Sal de mesa	2.16
Hierro	7.9
Oro	19.32





## La química en acción La química en las noticias

La química es un campo muy activo y dinámico de la ciencia. Dado que desempeña un papel tan importante en nuestra vida, casi todos los días podemos leer en las noticias informes acerca de asuntos de importancia química. Algunos hablan de avances recientes en el desarrollo de medicamentos, materiales y procesos nuevos. Otros se ocupan de problemas ecológicos y de seguridad pública. Esperamos que, al estudiar química, el lector logre entender mejor el impacto de la química sobre su vida. Tal entendimiento será necesario para participar en discusiones y debates públicos acerca de cuestiones relacionadas con la química que afectan su comunidad, su país y el mundo. Como ejemplos, resumiremos aquí algunos reportajes recientes en los que interviene la química.

### “Las celdas de combustible que producen energía a partir de hidrocarburos”

El advenimiento del automóvil eléctrico, como el de la figura 1.21 ▼, como medio práctico de transporte se ha retrasado por el problema de hallar una fuente de energía idónea. Las baterías que pueden construirse con un costo razonable son demasiado pesadas y sólo alcanzan para viajar cierto número de kilómetros, antes de que sea necesario recargarlas. La celda de combustible, en la que una reacción química proporciona energía directamente, es una alternativa de la batería. Hasta hace poco, las únicas celdas de combustible funcionales requerían hidrógeno como combustible. El hidrógeno es costoso y su almacenamiento presenta problemas y riesgos.

En fechas recientes, investigadores de la University of Pennsylvania, demostraron que es posible usar directamente combustibles más baratos y posiblemente más seguros, como butano y diésel, para producir electricidad en una celda de combustible de novedoso diseño. El butano y el diésel se componen de hidrocarburos, moléculas que sólo contienen átomos de carbono y de hidrógeno. La clave de la nueva tecnología es el desarrollo de un nuevo material para los electrodos de la celda, el cual contiene el elemento cobre, que supuestamente cataliza las reacciones electroquímicas apropiadas en el electrodo.

Aunque esta nueva tecnología parece muy prometedora, aún falta tiempo para que podamos comprar automóviles eléctricos que la usen. Es preciso resolver varios problemas de ingeniería y costos



▲ **Figura 1.21** Vista interior de un automóvil impulsado por celdas de combustible.

para convertir esos coches en una realidad comercial. No obstante, varios fabricantes de automóviles se han propuesto sacar al mercado un automóvil impulsado por celdas de combustible en 2004 o poco después.

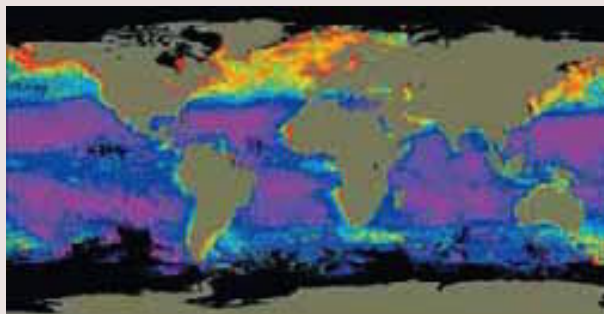
### “La adición de hierro al océano promueve la fotosíntesis”

Las plantas microscópicas flotantes llamadas fitoplancton escasean en ciertas partes del mar (Figura 1.22 ▼). Hace varios años, los científicos propusieron que tal escasez se debe a la falta de nutrientes, primordialmente hierro. Dado que el fitoplancton asimila dióxido de carbono durante la fotosíntesis, se propuso que cantidades relativamente pequeñas de hierro distribuidas en regiones apropiadas de los océanos podrían reducir el dióxido de carbono atmosférico y por ende el calentamiento global. Si el fitoplancton se hunde al fondo del mar al morir, el dióxido de carbono no volverá a la atmósfera por la descomposición de esos organismos.

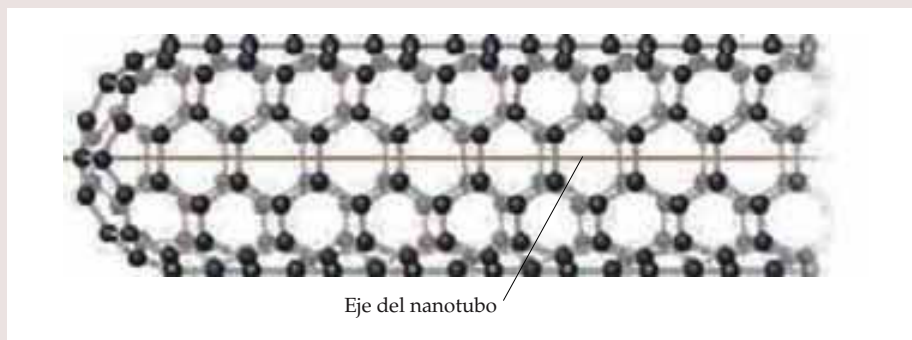
Se han efectuado estudios recientes en los que se añadió hierro a las aguas superficiales del océano cerca de la Antártida, a fin de estudiar su efecto sobre el fitoplancton. El resultado fue un aumento sustancial en la cantidad de fitoplancton y una reducción, al menos a corto plazo, en la cantidad de dióxido de carbono del aire que está encima de esas aguas. Los resultados fueron congruentes con experimentos similares efectuados antes en el Océano Pacífico ecuatorial y confirmaron la hipótesis de que el hierro es el nutriente limitante de esos microorganismos en gran parte de los océanos. Sin embargo, no hubo un aumento en la cantidad de microbios que cayeron desde la superficie del agua, por tanto, este procedimiento puede ser útil para reducir en el largo plazo, el dióxido de carbono en la atmósfera.

### “Nanotecnología: exageraciones y esperanza”

En los últimos 15 años han proliferado equipos y técnicas relativamente económicos para explorar y manipular materiales en la escala de longitud de nanómetros. Ello ha dado pie a pronósticos optimistas de nanotecnologías futuristas que incluirían máquinas y robots a escala molecular capaces de manipular la materia con precisión atómica. Muchos creen que tales visiones futuristas son exageraciones, pero otros confían en que se harán realidad.



▲ **Figura 1.22** Imagen coloreada de satélite que muestra el océano global, destacando la distribución y concentración de fitoplancton. Las regiones rojas y anaranjadas son las de más alta concentración, mientras que las azules y púrpura oscuro indican concentraciones bajas.



◀ **Figura 1.23** Sección de un nanotubo de carbono. Cada intersección de la red representa un átomo de carbono unido químicamente a otros tres.

Los materiales a nanoescala presentan las propiedades químicas y físicas de diversos materiales macroscópicos. Por ejemplo, puede hacerse que el carbono forme estructuras tubulares como la de la figura 1.23 ▲. Esos “nanotubos” semejan un rollo cilíndrico de alambra para gallinero. Si los tubos se moldean debidamente, conducen la electricidad como metales.

Los científicos han descubierto que las propiedades eléctricas y ópticas de ciertas partículas a escala nanométrica pueden afinarse ajustando su tamaño o forma. Por tanto sus propiedades tienen interés en aplicaciones de almacenamiento óptico de datos y sistemas de comunicación ultrarrápidos. Aunque faltan años para que tales aplicaciones se conviertan en una realidad comercial, prometen alterar drásticamente no sólo el tamaño de los dispositivos electrónicos, sensores y muchas otras cosas, sino también la forma de fabricarlos. Incluso podría ser posible ensamblar tales dispositivos a partir de componentes más pequeños y sencillos como moléculas y otras nanoestructuras. Este enfoque es similar al que la naturaleza usa para construir complejas arquitecturas biológicas.

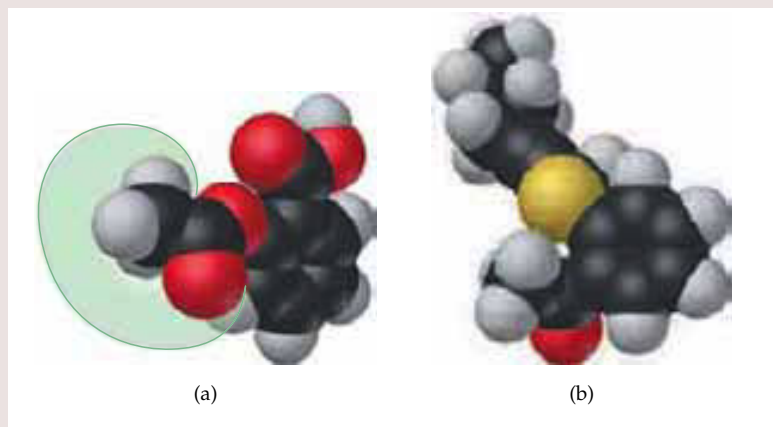
#### “La búsqueda de una superaspirina”

La aspirina, introducida en 1899, fue uno de los primeros medicamentos desarrollados y sigue siendo uno de los más utilizados. Se calcula que cada año se ingieren 20,000 millones de tabletas de aspirina en Estados Unidos. Su propósito original era calmar el dolor de articulaciones y músculos adoloridos, pero ha demostrado ser una medicina muy complicada con inesperados poderes y limitaciones. Se ha descu-

bierto que reduce la incidencia de ataques cardíacos, el mal de Alzheimer y cánceres del tracto digestivo. Sin embargo, la aspirina también ataca el recubrimiento del estómago y puede producir hemorragias e incluso úlceras, llegando a causar problemas intestinales.

La aspirina bloquea una enzima (un tipo de proteína), llamada COX-2, que provoca inflamación, dolor y fiebre. Lamentablemente, también afecta la acción de COX-1, una enzima que produce hormonas indispensables para la salud del estómago y los riñones. Un analgésico y agente antiinflamatorio ideal inhibiría a COX-2 pero no afectaría a COX-1. En la figura 1.24(a) ▼ se muestra la forma de la molécula de aspirina. La aspirina funciona transfiriendo una parte de su molécula, llamada grupo acetilo, a COX-2, la cual queda entonces inhabilitada. Un sustituto de la aspirina deberá conservar esa característica de la molécula, como se muestra en la figura 1.24(a). El sustituto también deberá tener forma y tamaño parecidos a los de la molécula de aspirina, para que encaje en la enzima de la misma manera que lo hace la aspirina.

En la figura 1.24(b) se muestra una variante prometedora de la molécula de aspirina. La porción alterada consiste en un átomo de azufre (amarillo) seguido de una “cola” de átomos de carbono (negro) e hidrógeno (blanco). Esta molécula es un potente inhibidor de COX-2 que al parecer no afecta a COX-1. Ésta y otras “superaspirinas” deben pasar las pruebas de seguridad a largo plazo para poder aparecer en los anaqueles de las farmacias, pero podrían llegar a sustituir a la aspirina y otros medicamentos antiinflamatorios no esteroideos populares.



◀ **Figura 1.24** (a) Modelo molecular de la aspirina. La parte resaltada de la molécula se transfiere cuando la aspirina desactiva a la enzima COX-2. (b) Modelo molecular de una posible “superaspirina” cuya estructura molecular está relacionada con la de la aspirina.

A veces se confunden los términos *densidad* y *peso*. Una persona que dice que el hierro pesa más que el aire generalmente se refiere a que el hierro tiene una densidad mayor que la del aire; 1 kg de aire tiene la misma masa que 1 kg de hierro, pero el hierro ocupa un volumen más pequeño, lo que le confiere una densidad mayor. Si juntamos dos líquidos que no se mezclan, el menos denso flotará sobre el más denso.

#### EJERCICIO TIPO 1.4

- (a) Calcule la densidad del mercurio si  $1.00 \times 10^2$  g ocupan un volumen de  $7.36 \text{ cm}^3$ .  
 (b) Calcule el volumen de 65.0 g del líquido metanol (alcohol de madera) si su densidad es de  $0.791 \text{ g/mL}$ .  
 (c) ¿Qué masa en gramos tiene un cubo de oro (densidad =  $19.32 \text{ g/cm}^3$ ) si su longitud es de  $2.00 \text{ cm}$ ?

#### Solución

- (a) Nos dan la masa y el volumen, así que la ecuación 1.3 da

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.00 \times 10^2 \text{ g}}{7.36 \text{ cm}^3} = 13.6 \text{ g/cm}^3$$

- (b) Despejamos el volumen de la ecuación 1.3 y usamos la masa y la densidad dadas para obtener

$$\text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{65.0 \text{ g}}{0.791 \text{ g/mL}} = 82.2 \text{ mL}$$

- (c) Podemos calcular la masa a partir del volumen del cubo y su densidad. El volumen de un cubo es su longitud al cubo.

$$\text{Volumen} = (2.00 \text{ cm})^3 = (2.00)^3 \text{ cm}^3 = 8.00 \text{ cm}^3$$

Si despejamos la masa de la ecuación 1.3 y sustituimos el volumen y la densidad del cubo, obtenemos

$$\text{Masa} = \text{volumen} \times \text{densidad} = (8.00 \text{ cm}^3)(19.32 \text{ g/cm}^3) = 155 \text{ g}$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

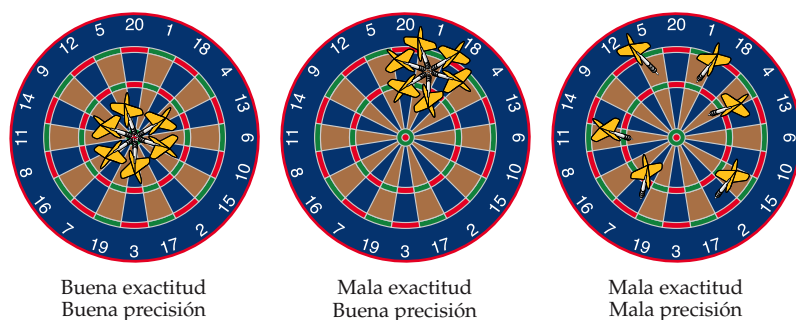
- (a) Calcule la densidad de una muestra de 374.5 g de cobre si tiene un volumen de  $41.8 \text{ cm}^3$ . (b) Un estudiante necesita 15.0 g de etanol para un experimento. Si la densidad del alcohol es de  $0.789 \text{ g/mL}$ , ¿cuántos mililitros de alcohol necesita? (c) ¿Qué masa en gramos tienen 25.0 mL de mercurio (densidad =  $13.6 \text{ g/mL}$ )?

**Respuestas:** (a)  $8.96 \text{ g/cm}^3$ ; (b) 19.0 mL; (c) 340 g

## 1.5 Incertidumbre en las mediciones

En los trabajos científicos se manejan dos tipos de números: *números exactos* (cuyos valores se conocen con exactitud) y *números inexactos* (cuyos valores tienen cierta incertidumbre). Casi todos los números exactos tienen valores definidos. Por ejemplo, hay exactamente 12 huevos en una docena de huevos, exactamente 1000 g en un kilogramo, y exactamente 2.54 cm en una pulgada. El número 1 en cualquier factor de conversión entre unidades, como  $1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$  o  $1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$ , también es un número exacto. Los números exactos también pueden ser resultado de contar números de objetos. Por ejemplo, podemos contar el número exacto de canicas en un frasco o el número exacto de personas en un salón.

Los números que se obtienen midiendo siempre son *inexactos*. Siempre hay limitaciones inherentes en el equipo empleado para medir cantidades (errores de equipo), y hay diferencias en la forma en que diferentes personas realizan la misma medición (errores humanos). Supongamos que se da a 10 estudiantes provistos con 10 balanzas distintas la misma moneda para que la pesen. Las 10 mediciones tendrán pequeñas variaciones. Las balanzas podrían tener calibraciones un poco distintas, y podría haber diferencias en la forma en que cada estudiante toma la lectura de masa de la balanza. El conteo de números muy grandes de objetos por lo regular conlleva también cierto error. Consideremos, por ejemplo, lo difícil que es obtener información censal exacta para una ciudad o contar los votos en unas elecciones. Recuerde: *siempre hay incertidumbres en las cantidades medidas*.



◀ **Figura 1.25** La distribución de los dardos en un blanco ilustra la diferencia entre exactitud y precisión.

## Precisión y exactitud

Solemos emplear los términos precisión y exactitud al hablar de la incertidumbre de los valores medidos. La **precisión** es una medida de la concordancia de mediciones individuales entre sí. La **exactitud** se refiere a qué tanto las mediciones individuales se acercan al valor correcto, o “verdadero”. La analogía de los dardos clavados en un blanco, representada en la figura 1.25 ▲, ilustra la diferencia entre los dos conceptos.

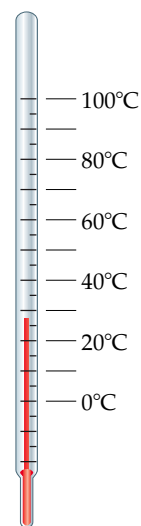
En el laboratorio, es común efectuar varios “ensayos” del mismo experimento. Adquirimos confianza en la exactitud de nuestras mediciones si obtenemos prácticamente el mismo valor en cada ocasión. No obstante, la figura 1.25 nos recuerda que las mediciones precisas pueden ser inexactas. Por ejemplo, si una balanza muy sensible está mal calibrada, las masas medidas serán consistentemente demasiado altas o demasiado bajas. Serán inexactas, aunque sean precisas.

## Cifras significativas

Supongamos que pesamos una moneda en una balanza capaz de medir hasta 0.0001 g. Podríamos informar que la masa es  $2.2405 \pm 0.0001$  g. La notación  $\pm$  (léase “más/menos”) expresa la incertidumbre de una medición. En muchos trabajos científicos omitimos la notación  $\pm$  en el entendido de que existe una incertidumbre de por lo menos una unidad en el último dígito de la cantidad medida. Es decir, *las cantidades medidas generalmente se informan de tal manera que sólo el último dígito es incierto*.

La figura 1.26 ► muestra un termómetro cuya columna de líquido está entre dos marcas de la escala. Podemos leer los dígitos marcados en la escala y estimar el dígito incierto. Las marcas nos dicen que el líquido está entre las marcas de 25°C y 30°C. Podríamos estimar que la temperatura es de 27°C, sin estar totalmente seguros del segundo dígito de nuestra medición.

Todos los dígitos de una cantidad medida, incluido el incierto, se denominan **cifras significativas**. Una masa medida que se informa como 2.2 g tiene dos cifras significativas, mientras que una que se informa como 2.2405 g tiene cinco cifras significativas. Cuanto mayor es el número de cifras significativas, mayor es la certidumbre implícita de una medición.



▲ **Figura 1.26** Termómetro con marcas cada 5°C. La temperatura está entre 25°C y 30°C, y es aproximadamente 27°C.

### EJERCICIO TIPO 1.5

¿Qué diferencia hay entre 4.0 g y 4.00 g?

**Solución** Muchas personas dirían que no hay diferencia, pero un científico notaría la diferencia en el número de cifras significativas en las dos mediciones. El valor 4.0 tiene dos cifras significativas, en tanto que 4.00 tiene tres. Esto implica que la primera medición tiene más incertidumbre. Una masa de 4.0 g indica que la masa está entre 3.9 y 4.1 g; la masa es  $4.0 \pm 0.1$  g. Una medición de 4.00 g implica que la masa está entre 3.99 y 4.01 g; la masa es  $4.00 \pm 0.01$  g.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Una balanza tiene precisión de  $\pm 0.001$  g. Una muestra con una masa aproximada de 25.000 g se pesa en esta balanza. ¿Con cuántas cifras significativas deberá informarse la medición?  
**Respuesta:** 5, como en la medición 24.995 g



Ejercicios con el CD-ROM  
Cifras significativas  
(Significant Figures)

En cualquier medición debidamente informada, todos los dígitos distintos de cero son significativos, pero los ceros pueden formar parte del valor medido o bien usarse sólo para ubicar el punto decimal. Así pues, los ceros podrían ser o no significativos dependiendo de su posición en el número. Las siguientes pautas describen las diferentes situaciones en las que intervienen ceros:

1. Los ceros que están entre dígitos distintos de cero siempre son significativos: 1005 kg (cuatro cifras significativas); 1.03 cm (tres cifras significativas).
2. Los ceros al principio de un número nunca son significativos; simplemente indican la posición del punto decimal: 0.02 g (una cifra significativa); 0.0026 cm (dos cifras significativas).
3. Los ceros que están al final de un número después del punto decimal siempre son significativos: 0.0200 g (tres cifras significativas); 3.0 cm (dos cifras significativas).
4. Cuando un número termina en ceros pero no contiene punto decimal, los ceros podrían ser significativos o no: 130 cm (dos o tres cifras significativas); 10,300 g (tres, cuatro o cinco cifras significativas).

El empleo de notación exponencial (Apéndice A) evita la ambigüedad de si los ceros al final de un número son significativos o no (regla 4). Por ejemplo, una masa de 10,300 g puede escribirse en notación exponencial indicando tres, cuatro o cinco cifras significativas:

$$1.03 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{tres cifras significativas})$$

$$1.030 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{cuatro cifras significativas})$$

$$1.0300 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{cinco cifras significativas})$$

En estos números todos los ceros a la derecha del punto decimal son significativos (reglas 1 y 3). (Todas las cifras significativas se colocan antes del exponente; el término exponencial no aumenta el número de cifras significativas.)

Los números exactos se pueden tratar como si tuvieran una cantidad infinita de cifras significativas. Esta regla se aplica a muchas conversiones entre unidades. Por tanto, cuando decimos: “un pie tiene 12 pulgadas”, el número 12 es exacto, y no debemos preocuparnos por cuántas cifras significativas tiene.

#### EJERCICIO TIPO 1.6

¿Cuántas cifras significativas hay en cada uno de los siguientes números (suponga que se trata de cantidades medidas): (a) 4.003; (b)  $6.023 \times 10^{23}$ ; (c) 5000?

**Solución** (a) Cuatro; los ceros son cifras significativas. (b) Cuatro; el término exponencial no contribuye a la cantidad de cifras significativas. (c) Una, dos, tres o cuatro. En este caso la ambigüedad podría haberse evitado empleando la notación exponencial estándar. Así,  $5 \times 10^3$  tiene una sola cifra significativa;  $5.00 \times 10^3$  tiene tres.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuántas cifras significativas tienen las siguientes mediciones: (a) 3.549 g; (b)  $2.3 \times 10^4$  cm; (c)  $0.00134 \text{ m}^3$ ?

**Respuestas:** (a) cuatro; (b) dos; (c) tres

### Cifras significativas en cálculos

Al utilizar cantidades medidas en cálculos, tenga presente estos puntos: (1) La medición menos cierta empleada en un cálculo limita la certeza de la cantidad calculada. (2) La respuesta final de todo cálculo debe informarse con sólo un dígito incierto.

A fin de llevar la cuenta de las cifras significativas en los cálculos, usaremos con frecuencia dos reglas. La primera tiene que ver con la multiplicación y la división, y

la segunda, con la suma y la resta. *En las multiplicaciones y divisiones, el resultado debe informarse con el mismo número de cifras significativas que tiene la medición con menos cifras significativas.* Si el resultado contiene más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse.

Por ejemplo, el área de un rectángulo cuyos lados miden 6.221 cm y 5.2 cm debe informarse como 32 cm<sup>2</sup>:

$$\text{Área} = (6.221 \text{ cm})(5.2 \text{ cm}) = 32.3492 \text{ cm}^2 \Rightarrow \text{redondear a } 32 \text{ cm}^2$$

Redondeamos a dos cifras significativas porque el número menos preciso —5.2 cm— tiene sólo dos cifras significativas.

Al redondear los números, examine el dígito que está más a la izquierda de los que se van a desechar:

1. Si el dígito más a la izquierda de los que se van a quitar es menor que 5, no se modifica el número precedente. Así, el redondeo de 7.248 a dos cifras significativas da 7.2.
2. Si el dígito más a la izquierda de los que se van a quitar es mayor que 4, el número precedente se incrementa en 1. El redondeo de 4.735 a tres cifras significativas da 4.74, y el redondeo de 2.376 a dos cifras significativas da 2.4.\*

Las pautas que se siguen para determinar el número de cifras significativas en la suma y la resta son diferentes de aquellas para la multiplicación y la división. *Al sumar y restar, el resultado no puede tener más posiciones decimales que la medición que tiene menos posiciones decimales.* En el siguiente ejemplo los dígitos inciertos aparecen en color:

Este número limita la	20.4	← una posición decimal
cantidad de cifras significativas	1.322	← tres posiciones decimales
en el resultado	→ 83	← cero posiciones decimales
	<u>104.722</u>	← redondear a 105
		(cero posiciones decimales)

### EJERCICIO TIPO 1.7

El largo, ancho, y alto de una caja son 15.5 cm, 27.3 cm y 5.4 cm, respectivamente. Calcule el volumen de la caja empleando el número correcto de cifras significativas en la respuesta.

**Solución** El volumen de una caja es el producto del largo por ancho por alto. Al informar el producto, sólo podemos dar tantas cifras significativas como se dan en la dimensión que menos cifras significativas tiene, la altura (dos cifras significativas):

$$\begin{aligned} \text{Volumen} &= \text{ancho} \times \text{largo} \times \text{alto} \\ &= (15.5 \text{ cm})(27.3 \text{ cm})(5.4 \text{ cm}) = 2285.01 \text{ cm}^3 \Rightarrow 2.3 \times 10^3 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Si usamos una calculadora, dará el resultado 2285.1, que deberemos redondear a dos cifras significativas. Dado que el número así obtenido es 2300, debemos informarlo en notación exponencial estándar,  $2.3 \times 10^3$ , para indicar claramente dos cifras significativas. Cabe señalar que el resultado se redondea hasta el final del cálculo.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Un velocista tarda 10.5 s en correr 100.00 m. Calcule su velocidad media en metros por segundo y exprese el resultado con el número correcto de cifras significativas.

**Respuesta:** 9.52 m/s (3 cifras significativas)

\* Es posible que su profesor quiera usar una variación menor de la regla cuando el dígito más a la izquierda de los que se van a eliminar es exactamente 5 y a la derecha no hay más dígitos o sólo hay ceros. Una práctica común es redondear hacia arriba si el dígito así obtenido sería par, y hacia abajo en caso contrario. Según esta regla, 4.7350 se redondearía a 4.74, y 4.7450 también se redondearía a 4.74.

**EJERCICIO TIPO 1.8**

Un gas a 25°C llena exactamente un recipiente cuyo volumen, determinado previamente, es de  $1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3$ . El recipiente más el gas se pesan y se determina que tienen una masa de 837.6 g. Si se extrae todo el gas del recipiente, éste tiene una masa de 836.2 g. Calcule la densidad del gas a 25°C.

**Solución**

Para calcular la densidad necesitamos conocer tanto la masa del gas como su volumen. La masa del gas no es más que la diferencia de las masas del recipiente lleno y del vacío.

$$(837.6 - 836.2) \text{ g} = 1.4 \text{ g}$$

Al restar números, determinamos cifras significativas fijándonos en las posiciones decimales. La masa del gas, 1.4 g, sólo tiene dos cifras significativas, aunque las masas de las cuales se obtiene tienen cuatro.

Utilizando el volumen dado en la pregunta,  $1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3$ , y la definición de densidad, tenemos

$$\begin{aligned} \text{Densidad} &= \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.4 \text{ g}}{1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3} \\ &= 1.3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 = 0.0013 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Al dividir números, determinamos el número de cifras significativas del resultado considerando el número de cifras significativas de cada factor. Hay dos cifras significativas en nuestra respuesta, que corresponden al número más pequeño de cifras significativas en los dos números que forman el cociente.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Con cuántas cifras significativas debe medirse la masa del recipiente (con y sin el gas) del Ejercicio de muestra 1.8 para poder calcular la densidad con tres cifras significativas?

**Respuesta:** 5 (Para que la diferencia de las dos masas tenga tres cifras significativas, necesitamos dos posiciones decimales en las masas del recipiente lleno y vacío.)

Cuando en un cálculo intervienen dos o más pasos y se anotan los resultados de pasos intermedios, se debe retener al menos un dígito adicional —más allá del número de cifras significativas— en las respuestas intermedias. Este procedimiento asegura que los pequeños errores causados por el redondeo en cada paso no se combinarán para afectar el resultado final. Si se usa una calculadora, se pueden introducir los números uno tras otro, redondeando sólo la respuesta final. Los errores de redondeo acumulados pueden ser la causa de pequeñas diferencias entre los resultados que el lector obtenga y las respuestas dadas en el texto para los problemas numéricos.

## 1.6 Análisis dimensional

A lo largo del texto usaremos una estrategia llamada **análisis dimensional** como ayuda para resolver los problemas. En el análisis dimensional, se utilizan unidades en todos los cálculos. Las unidades se multiplican unas por otras, se dividen unas entre otras o se “cancelan”. El análisis dimensional ayuda a asegurar que las soluciones a los problemas tengan las unidades correctas. Además, el análisis dimensional ofrece una forma sistemática de resolver muchos problemas numéricos y de revisar las soluciones para detectar posibles errores.

La clave para usar el análisis dimensional es el empleo correcto de factores de conversión para transformar una unidad en otra. Un **factor de conversión** es una fracción cuyo numerador y denominador son la misma cantidad expresada en diferentes unidades. Por ejemplo, 2.54 cm y 1 pulg son la misma longitud,  $2.54 \text{ cm} = 1 \text{ pulg}$ . Esta relación nos permite escribir dos factores de conversión:

$$\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ pulg}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ pulg}}{2.54 \text{ cm}}$$

Usamos el primero de estos factores cuando queremos convertir pulgadas en centímetros. Por ejemplo, la longitud en centímetros de un objeto que tiene 8.50 pulg de largo está dada por

$$\text{Número de centímetros} = (8.50 \text{ pulg}) \frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ pulg}} = 21.6 \text{ cm}$$

Unidad deseada

Unidad dada

Las unidades de pulgadas en el denominador del factor de conversión se cancelan con las unidades de pulgadas en el dato que se nos da (8.50 *pulgadas*). Los centímetros en el numerador del factor de conversión se convierten en las unidades de la respuesta final. Dado que el numerador y el denominador de un factor de conversión son iguales, multiplicar cualquier cantidad por un factor de conversión equivale a multiplicar por 1, lo cual no altera el valor intrínseco de la cantidad. La longitud 8.50 pulg es la misma que 21.6 cm.

En general, iniciamos cualquier conversión examinando las unidades del dato dado y las unidades que queremos. Luego nos preguntamos con qué factores de conversión contamos para ir de las unidades de la cantidad dada a las de la cantidad deseada. Cuando multiplicamos una cantidad por un factor de conversión, las unidades se multiplican y dividen como sigue:

$$\text{Unidad dada} \times \frac{\text{unidad deseada}}{\text{unidad dada}} = \text{unidad deseada}$$

Si no se obtienen las unidades deseadas en un cálculo, forzosamente se cometió un error en algún punto. La inspección cuidadosa de las unidades a menudo revela la fuente del error.

### EJERCICIO TIPO 1.9

Si una mujer tiene una masa de 115 lb, ¿qué masa tiene en gramos? (Use las relaciones entre unidades en el interior de la contraportada.)

**Solución** Dado que queremos pasar de lb a g, buscamos una relación entre estas unidades de masa. En el interior de la contraportada vemos que 1 lb = 453.6 g. Para cancelar las libras y dejar gramos, usamos el factor de conversión que tiene gramos en el numerador y libras en el denominador:

$$\text{Masa en gramos} = (115 \text{ lb}) \left( \frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right) = 5.22 \times 10^4 \text{ g}$$

La respuesta sólo puede darse con tres cifras significativas, que es el número de cifras significativas que tiene 115 lb.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Usando un factor de conversión del interior de la contraportada, determine la longitud en kilómetros de una carrera de automóviles de 500.0 mi.

**Respuesta:** 804.7 km



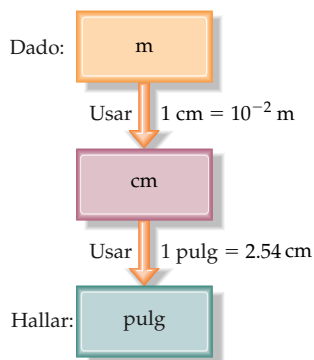
## Estrategias en química Cómo estimar las respuestas

Alguien comentó cierta vez con sorna que las calculadoras nos permiten obtener la respuesta incorrecta más rápidamente. Lo que quería implicar es que, si no tenemos la estrategia correcta para resolver un problema y hemos marcado los números correctos, la respuesta será incorrecta. Pero si aprendemos a *estimar* las respuestas, podremos verificar si el resultado que obtenemos de nuestros cálculos es razonable.

De lo que se trata es de hacer un cálculo burdo empleando números redondeados de tal manera que la aritmética se pueda efectuar

fácilmente sin calculadora. Lo que se obtiene es una estimación del orden de la respuesta, o sea que, si bien no obtenemos una respuesta exacta, obtenemos una que tiene más o menos la dimensión correcta. Si trabajamos con unidades aplicando el análisis dimensional y estimamos las respuestas, podremos comprobar fácilmente si los resultados de nuestros cálculos son razonables o no.





## Uso de dos o más factores de conversión

Con frecuencia es necesario usar más de un factor de conversión en la resolución de un problema. Por ejemplo, supongamos que nos interesa conocer la longitud en pulgadas de una varilla de 8.00 m. La tabla de la contraportada no da la relación entre metros y pulgadas, pero sí da la relación entre centímetros y pulgadas ( $1 \text{ pulg} = 2.54 \text{ cm}$ ) y, por lo que hemos aprendido de los prefijos métricos, sabemos que  $1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$ . Por tanto, podemos efectuar la conversión paso por paso, primero de metros a centímetros y luego de centímetros a pulgadas, como se indica en el diagrama al margen.

Al combinar la cantidad dada (8.00 m) con los dos factores de conversión, tenemos

$$\text{Número de pulgadas} = (8.00 \cancel{\text{ m}}) \left( \frac{100 \cancel{\text{ cm}}}{1 \cancel{\text{ m}}} \right) \left( \frac{1 \text{ pulg}}{2.54 \cancel{\text{ cm}}} \right) = 315 \text{ pulg}$$

Aplicamos el primer factor de conversión para cancelar metros y convertir la longitud en centímetros. Por ello, escribimos metros en el denominador y centímetros en el numerador. El segundo factor de conversión debe cancelar centímetros, así que tiene centímetros en el denominador y pulgadas, la unidad deseada, en el numerador.

### EJERCICIO TIPO 1.10

La velocidad media de una molécula de nitrógeno en el aire a  $25^\circ\text{C}$  es de 515 m/s. Convierta esta velocidad a millas por hora.

**Solución** Para pasar de las unidades dadas, m/s, a las unidades deseadas, mi/h, debemos convertir metros en millas y segundos en horas. En la contraportada del libro vemos que  $1 \text{ mi} = 1.6093 \text{ km}$ . Al haber estudiado los prefijos métricos, sabemos que  $1 \text{ km} = 10^3 \text{ m}$ . Así, podemos convertir m a km y luego km a mi. También sabemos que  $60 \text{ s} = 1 \text{ min}$  y  $60 \text{ min} = 1 \text{ h}$ . Por tanto, podemos convertir s a min y luego min a h.

Si aplicamos primero las conversiones de distancia y luego las de tiempo, podemos plantear una ecuación larga en la que se cancelan las unidades no deseadas:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad en mi>hr} &= \left( 515 \frac{\cancel{\text{ m}}}{\cancel{\text{ s}}} \right) \left( \frac{1 \cancel{\text{ km}}}{10^3 \cancel{\text{ m}}} \right) \left( \frac{1 \text{ mi}}{1.6093 \cancel{\text{ km}}} \right) \left( \frac{60 \cancel{\text{ s}}}{1 \cancel{\text{ min}}} \right) \left( \frac{60 \cancel{\text{ min}}}{1 \text{ h}} \right) \\ &= 1.15 \times 10^3 \text{ mi/h} \end{aligned}$$

Nuestra respuesta tiene las unidades deseadas. Podemos verificar nuestro cálculo empleando el procedimiento de estimación descrito en el recuadro de "Estrategias" anterior. La velocidad dada es de aproximadamente 500 m/s. Una división entre 1000 convierte m a km, lo que da 0.5 km/s. Dado que 1 mi es aproximadamente 1.6 km, esta velocidad corresponde a  $0.5/1.6 = 0.3 \text{ mi/s}$ . La multiplicación por 60 da aproximadamente  $0.3 \times 60 = 20 \text{ mi/min}$ . Otra multiplicación por 60 da  $20 \times 60 = 1200 \text{ mi/h}$ . La solución aproximada (unas 1200 mi/h) y la solución detallada (1150 mi/h) son parecidas. La respuesta de la resolución detallada tiene tres cifras significativas, que corresponden al número de cifras significativas de la velocidad en m/s.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Un auto rinde 28 mi por galón de gasolina. ¿Cuántos kilómetros rinde por litro?

**Respuesta:** 12 km/L

## Conversiones en que intervienen volúmenes

Los factores de conversión anteriores convierten de una unidad de cierta medida a otra unidad de la misma medida, digamos, de longitud a longitud. También tenemos factores de conversión que convierten de una medida a otra. La densidad de una sustancia, por ejemplo, se puede tratar como un factor de conversión entre masa y volumen. Supongamos que nos interesa conocer la masa en gramos de dos pulgadas

cúbicas ( $2.00 \text{ pulg}^3$ ) de oro, que tiene una densidad de  $19.3 \text{ g/cm}^3$ . La densidad nos da los siguientes factores:

$$\frac{19.3 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ cm}^3}{19.3 \text{ g}}$$

Dado que la respuesta deseada es una masa en gramos, es evidente que necesitaremos el primero de estos factores, que tiene masa en gramos en el numerador. Sin embargo, para poder usar este factor necesitaremos convertir primero pulgadas cúbicas en centímetros cúbicos. La relación entre  $\text{pulg}^3$  y  $\text{cm}^3$  no está dada en la contraportada, pero sí se da la relación entre pulgadas y centímetros:  $1 \text{ pulg} = 2.54 \text{ cm}$  (exactamente). Si elevamos al cubo ambos miembros de esta ecuación, tendremos  $(1 \text{ pulg})^3 = (2.54 \text{ cm})^3$ , de donde podemos obtener el factor de conversión deseado:

$$\frac{(2.54 \text{ cm})^3}{(1 \text{ pulg})^3} = \frac{(2.54)^3 \text{ cm}^3}{(1)^3 \text{ pulg}^3} = \frac{16.39 \text{ cm}^3}{1 \text{ pulg}^3}$$

Adviértase que tanto los números como las unidades se elevan al cubo. Además, dado que 2.54 es un número exacto, podemos conservar tantos dígitos de  $(2.54)^3$  como necesitemos. Hemos usado cuatro, uno más que el número de dígitos de la densidad ( $19.3 \text{ g/cm}^3$ ). Si aplicamos nuestros factores de conversión, podremos resolver ya el problema:

$$\text{Masa en gramos} = (2.00 \text{ pulg}^3) \left( \frac{16.39 \text{ cm}^3}{1 \text{ pulg}^3} \right) \left( \frac{19.3 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \right) = 633 \text{ g}$$

La respuesta final se informa con tres cifras significativas, el mismo número que hay en 2.00 y en 19.3.

### EJERCICIO TIPO 1.11

¿Qué masa en gramos tiene 1.00 gal de agua? La densidad del agua es  $1.00 \text{ g/mL}$ .

**Solución** Antes de comenzar a resolver este ejercicio, tomamos nota de lo siguiente:

- Nos dan 1.00 gal de agua.
- Queremos obtener la masa en gramos.
- Tenemos los factores de conversión siguientes, sea porque nos los dieron, porque son muy conocidos o porque están en la contraportada del libro:

$$\frac{1.00 \text{ g agua}}{1 \text{ mL agua}} \quad \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \quad \frac{1 \text{ L}}{1.057 \text{ ct}} \quad \frac{1 \text{ gal}}{4 \text{ ct}}$$

El primero de estos factores se debe usar tal como está escrito (con gramos en el numerador) para dar el resultado deseado, pero el último debe invertirse para cancelar galones. La solución está dada por

$$\begin{aligned} \text{Masa en gramos} &= (1.00 \text{ gal}) \left( \frac{4 \text{ ct}}{1 \text{ gal}} \right) \left( \frac{1 \text{ L}}{1.057 \text{ ct}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{1.00 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \right) \\ &= 3.78 \times 10^3 \text{ g de agua} \end{aligned}$$

Las unidades de nuestra respuesta final son las debidas, y también ya nos ocupamos de las cifras significativas. Podemos comprobar nuestro cálculo con el procedimiento de estimación. Si redondeamos 1.057 a 1 y nos concentramos en los números que no son 1, tendremos simplemente  $4 \times 1000 = 4000 \text{ g}$ , que concuerda con el cálculo detallado.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

- (a) Calcule la masa de 1.00 ct de benceno, que tiene una densidad de  $0.879 \text{ g/mL}$ .  
 (b) Si el volumen de un objeto se informa como  $5.0 \text{ ft}^3$ , ¿qué volumen tiene en metros cúbicos?  
**Respuestas:** (a) 832 g; (b)  $0.14 \text{ m}^3$



## Estrategias en química La importancia de la práctica

Si alguna vez ha tocado un instrumento musical o ha participado en competencias atléticas, sabe que las claves del éxito son la práctica y la disciplina. No es posible aprender a tocar el piano con sólo escuchar música, y no podemos aprender a jugar baloncesto con sólo ver juegos por televisión. Asimismo, no es posible aprender química limitándose a ver lo que hace el profesor. Por lo regular, no basta con leer este libro, asistir a clase o repasar las notas para aprobar los exámenes. La tarea del estudiante no es meramente entender cómo alguien más usa la química, sino poder usarla él mismo. Para ello se requiere practicar con regularidad, y todo lo que se tiene que hacer con regularidad exige autodisciplina hasta que se convierte en un hábito.

A lo largo del libro, hemos incluido ejercicios de muestra cuya resolución se explica con detalle. Un ejercicio de práctica, para el cual sólo se da la respuesta, acompaña a cada ejercicio de muestra. Es importante que el estudiante utilice estos ejercicios como ayudas para el aprendizaje. Los ejercicios de fin de capítulo proporcionan pre-

guntas adicionales que ayudarán al lector a entender el material del capítulo. Los números rojos indican ejercicios para los cuales se dan las respuestas al final del libro. En el apéndice A se hace un repaso de las matemáticas básicas.

Los ejercicios de práctica de este texto y las tareas que pida el profesor constituyen la práctica mínima que se necesita para tener éxito en el curso de química. Sólo si el estudiante resuelve todos los problemas asignados enfrentará toda la gama de dificultad y cobertura que el profesor espera que domine para los exámenes. No existe sustituto para un esfuerzo determinado y tal vez prolongado para resolver los problemas sin ayuda. No obstante, si se "atora" realmente en un problema, obtenga ayuda del profesor, del asistente de docencia, de un consultor o de otro estudiante. Dedicar un tiempo exagerado a un solo ejercicio raras veces resulta productivo a menos que se sepa que es extremadamente difícil y requiere un gran esfuerzo mental.

## Resumen y términos clave

**Introducción y Sección 1.1** La **química** es el estudio de la composición, estructura, propiedades y cambios de la **materia**. La composición de la materia tiene que ver con los tipos de **elementos** que contiene. La estructura de la materia tiene que ver con la forma como están dispuestos los **átomos** de esos elementos. Una **molécula** es una entidad compuesta por dos o más átomos que están unidos entre sí de forma específica.

**Sección 1.2** La materia existe en tres estados físicos: **gaseoso**, **líquido** y **sólido**, que se conocen como **estados de la materia**. Hay dos clases de **sustancias puras**: **elementos** y **compuestos**. Cada elemento tiene una sola clase de átomo y se representa con un símbolo químico que consiste en una o dos letras, siendo mayúscula la primera. Los compuestos constan de dos o más elementos unidos químicamente. La **ley de la composición constante**, también llamada **ley de las proporciones definidas**, dice que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma. La mayor parte de la materia consiste en una mezcla de sustancias. Las **mezclas** tienen composición variable y pueden ser homogéneas o heterogéneas; las mezclas homogéneas se llaman **disoluciones**.

**Sección 1.3** Cada sustancia tiene un conjunto único de **propiedades físicas** y **propiedades químicas** que pueden servir para identificarla. Durante un **cambio físico**, la materia no cambia su composición. Los **cambios de estado** son cambios físicos. En un **cambio químico (reacción química)** una sustancia se transforma en otra químicamente distinta. Las **propiedades intensivas** son independientes de la cantidad de materia examinada y sirven para identificar las sustancias. Las **propiedades extensivas** tienen que ver con la cantidad de sustancia presente. Las diferencias en sus propiedades físicas y químicas sirven para separar a las sustancias.

El **método científico** es un proceso dinámico que sirve para contestar preguntas acerca del mundo físico. Las observaciones y experimentos dan lugar a **leyes científicas**, reglas generales que resumen el comportamiento de la naturaleza. Las observaciones también conducen a explicaciones tentativas o **hipótesis**. Si una hipótesis se prueba y refina podría dar origen a una **teoría**.

**Sección 1.4** Las mediciones en química se efectúan empleando el **sistema métrico**. Se hace hincapié especial en cierto conjunto de unidades métricas llamadas **unidades SI**, que se basan en el metro, el kilogramo y el segundo como unidades fundamentales de longitud, **masa** y tiempo, respectivamente. El sistema métrico utiliza una serie de prefijos para indicar fracciones o múltiplos decimales de las unidades fundamentales. La escala de temperatura del SI es la **escala Kelvin**, aunque también se usa con frecuencia la **escala Celsius**. La **densidad** es una propiedad importante que es igual a la masa dividida entre el volumen.

**Sección 1.5** Todas las cantidades medidas son inexactas en mayor o menor grado. La **precisión** de una medición indica qué tanto concuerdan entre sí diferentes mediciones de una cantidad. La **exactitud** de una medición indica qué tanto concuerda una medición con el valor aceptado o "verdadero". Las **cifras significativas** de una cantidad medida incluyen un dígito estimado, que es el último dígito de la medición. Las cifras significativas indican el alcance de la incertidumbre de la medición. Se deben seguir ciertas reglas para que un cálculo en el que intervienen cantidades medidas se informe con el número correcto de cifras significativas.

**Sección 1.6** En la estrategia de **análisis dimensional** para la resolución de problemas se incluyen las unidades de las

mediciones a través de los cálculos. Las unidades se multiplican, dividen o cancelan igual que las cantidades algebraicas. La obtención de las unidades correctas para el resultado final es una forma importante de verificar el método de

cálculo. Para convertir unidades y para resolver varios otros tipos de problemas se pueden usar **factores de conversión**. Estos factores son cocientes construidos a partir de relaciones válidas entre cantidades equivalentes.

## Ejercicios

### Clasificación y propiedades de la materia

- 1.1 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla; si es una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: (a) arroz con leche; (b) agua de mar; (c) magnesio; (d) gasolina
- 1.2 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla; si es una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: (a) aire; (b) jugo de tomate; (c) cristales de yodo; (d) arena.
- 1.3 Escriba el símbolo químico de los siguientes elementos: (a) aluminio; (b) sodio; (c) bromo; (d) cobre; (e) silicio; (f) nitrógeno; (g) magnesio; (h) helio.
- 1.4 Escriba el símbolo químico para cada uno de los siguientes elementos: (a) carbono; (b) potasio; (c) cloro; (d) zinc; (e) fósforo; (f) argón; (g) calcio; (h) plata.
- 1.5 Nombre los elementos químicos representados por los siguientes símbolos: (a) H; (b) Mg; (c) Pb; (d) Si; (e) F; (f) Sn; (g) Mn; (h) As.
- 1.6 Nombre los siguientes elementos: (a) Cr; (b) I; (c) Li; (d) Se; (e) Pb; (f) V; (g) Hg; (h) Ga.
- 1.7 Una sustancia sólida blanca A se calienta intensamente en ausencia de aire y se descompone para formar una nueva sustancia blanca B y un gas C. El gas tiene exactamente las mismas propiedades que el producto que se obtiene cuando se quema carbono con exceso de oxígeno. Con base en estas observaciones, ¿podemos determinar si los sólidos A y B y el gas C son elementos o compuestos? Explique sus conclusiones para cada sustancia.
- 1.8 En 1807, el químico inglés Humphry Davy pasó una corriente eléctrica por hidróxido de potasio fundido y aisló una sustancia brillante y reactiva. Davy aseguró haber descubierto un nuevo elemento, al que llamó potasio. En esos tiempos, antes de la aparición de los instrumentos modernos, ¿cómo se justificaba la aseveración de que una sustancia era un elemento?
- 1.9 Haga un dibujo, como el de la figura 1.5, que muestre una mezcla homogénea de vapor de agua y gas argón (que existe como átomos de argón).
- 1.10 Haga un dibujo, como el de la figura 1.5, que muestre una mezcla heterogénea de aluminio metálico (que se compone de átomos de aluminio) y oxígeno gaseoso (que se compone de moléculas que contienen dos átomos de oxígeno cada una).
- 1.11 En un intento por caracterizar una sustancia, un químico hace las siguientes observaciones. La sustancia es un metal lustroso color blanco plateado que se funde a  $649^{\circ}\text{C}$  y hierve a  $1105^{\circ}\text{C}$ ; su densidad a  $20^{\circ}\text{C}$  es de  $1.738\text{ g/cm}^3$ . La sustancia arde en aire, produciendo una luz blanca intensa, y reacciona con cloro para producir un sólido blanco quebradizo. La sustancia se puede golpear hasta convertirla en láminas delgadas o estirarse para formar alambres, y es buena conductora de la electricidad. ¿Cuáles de estas características son propiedades físicas y cuáles químicas?
- 1.12 Lea la siguiente descripción del elemento zinc e indique cuáles de las propiedades son físicas y cuáles químicas. El zinc es un metal color gris plateado que funde a  $420^{\circ}\text{C}$ . Cuando se añaden gránulos de zinc a ácido sulfúrico diluido, se desprende hidrógeno y el metal se disuelve. El zinc tiene una dureza en la escala Mohs de 2.5 y una densidad de  $7.13\text{ g/cm}^3$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . Reacciona lentamente con oxígeno gaseoso a temperaturas elevadas para formar óxido de zinc,  $\text{ZnO}$ .
- 1.13 Rotule cada uno de los siguientes como proceso físico o químico: (a) corrosión de aluminio metálico; (b) fundir hielo; (c) pulverizar una aspirina; (d) digerir una golosina; (e) explosión de nitroglicerina.
- 1.14 Se enciende un fósforo y se sostiene bajo un trozo de metal frío. Se hacen las siguientes observaciones: (a) El fósforo arde. (b) El metal se calienta. (c) Se condensa agua sobre el metal. (d) Se deposita hollín (carbono) en el metal. ¿Cuáles de estos sucesos se deben a cambios físicos y cuáles a cambios químicos?
- 1.15 Un matraz contiene un líquido transparente e incoloro. Si es agua, ¿cómo podría determinar si contiene sal de mesa disuelta o no? ¿No la pruebe!
- 1.16 Sugiera un método para separar cada una de estas mezclas en sus dos componentes: (a) azúcar con arena; (b) hierro con azufre.

### Unidades de medición

- 1.17 ¿Qué potencia decimal representan las siguientes abreviaturas: (a) d; (b) c; (c) f; (d)  $\mu$ ; (e) M; (f) k; (g) n; (h) m; (i) p?
- 1.18 Use prefijos métricos apropiados para escribir las siguientes mediciones sin usar exponentes: (a)  $6.5 \times 10^{-6}\text{ m}$ ; (b)  $6.35 \times 10^{-4}\text{ L}$ ; (c)  $2.5 \times 10^{-3}\text{ L}$ ; (d)  $4.23 \times 10^{-9}\text{ m}^3$ ; (e)  $12.5 \times 10^{-8}\text{ kg}$ ; (f)  $3.5 \times 10^{-11}\text{ s}$ ; (g)  $6.54 \times 10^9\text{ fs}$ .
- 1.19 Realice las conversiones siguientes: (a) 25.5 mg a g; (b)  $4.0 \times 10^{-10}\text{ m}$  a nm; (c) 0.575 mm a  $\mu\text{m}$ .
- 1.20 Convierta (a)  $1.48 \times 10^2\text{ kg}$  a g; (b)  $0.0023\ \mu\text{m}$  a nm; (c)  $7.25 \times 10^{-4}\text{ s}$  a ms.
- 1.21 Indique si las siguientes son mediciones de longitud, área, volumen, masa, densidad, tiempo o temperatura: (a) 5 ns; (b)  $5.5\text{ kg/m}^3$ ; (c) 0.88 pm; (d)  $540\text{ km}^2$ ; (e) 173 K; (f)  $2\text{ mm}^3$ ; (g)  $23^{\circ}\text{C}$

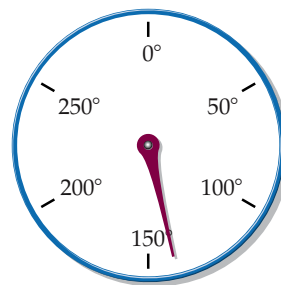
- 1.22** ¿Qué tipo de medición (por ejemplo, longitud, volumen, densidad) indican las siguientes unidades: (a) mL; (b)  $\text{cm}^2$ ; (c)  $\text{mm}^3$ ; (d) mg/L; (e) ps; (f) nm; (g) K?
- 1.23** (a) Una muestra de tetracloruro de carbono, un líquido que solía usarse para el lavado en seco, tiene una masa de 39.73 g y un volumen de 25.0 mL a 25°C. Calcule su densidad a esta temperatura. ¿El tetracloruro de carbono flota en agua? (Los materiales menos densos que el agua flotan en ella.) (b) La densidad del platino es de 21.45  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 20°C. Calcule la masa de 75.00  $\text{cm}^3$  de platino a esa temperatura. (c) La densidad del magnesio es de 1.738  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 20°C. Calcule el volumen de 87.50 g de este metal a esa temperatura.
- 1.24** (a) Un cubo del metal osmio de 1.500 cm por lado tiene una masa de 76.31 g a 25°C. Calcule su densidad en  $\text{g}/\text{cm}^3$  a esa temperatura. (b) La densidad del metal titanio es de 4.51  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 25°C. ¿Qué masa de titanio desplaza 65.8 mL de agua a 25°C? (c) La densidad del benceno a 15°C es de 0.8787  $\text{g}/\text{mL}$ . Calcule la masa de 0.1500 L de benceno a esa temperatura.
- 1.25** (a) Para identificar una sustancia líquida, una estudiante determinó su densidad. Empleando una probeta graduada, midió una muestra de 45 mL de la sustancia. A continuación, determinó la masa de la muestra, encontrando que pesaba 38.5 g. Ella sabía que la sustancia tenía que ser alcohol isopropílico (densidad = 0.785  $\text{g}/\text{mL}$ ) o bien tolueno (densidad = 0.866  $\text{g}/\text{mL}$ ). ¿Cuál fue la densidad calculada y cuál es la probable identidad de la sustancia? (b) Un experimento requiere 45.0 g de etilenglicol, un líquido cuya densidad es de 1.114  $\text{g}/\text{mL}$ . En vez de pesar la muestra en una balanza, un químico opta por medir el líquido con una probeta graduada. ¿Qué volumen de líquido deberá usar? (c) Un trozo cúbico de un metal mide 5.00 cm por lado. Si el metal es níquel, con densidad de 8.90  $\text{g}/\text{cm}^3$ , ¿qué masa tiene el cubo?
- 1.26** (a) Habiéndose desprendido la etiqueta de un frasco que contiene un líquido transparente el cual se piensa que es benceno, un químico midió la densidad del líquido con objeto de verificar su identidad. Una porción de 25.0 mL del líquido tuvo una masa de 21.95 g. En un manual de química se indica que la densidad del benceno a 15°C es de 0.8787  $\text{g}/\text{mL}$ . ¿La densidad calculada concuerda con el valor tabulado? (b) Un experimento requiere 15.0 g de ciclohexano, cuya densidad a 25°C es de 0.7781  $\text{g}/\text{mL}$ . ¿Qué volumen de ciclohexano debe usarse? (c) Una esfera de plomo tiene 5.0 cm de diámetro. ¿Qué masa tiene la esfera si la densidad del plomo es de 11.34  $\text{g}/\text{cm}^3$ ? (El volumen de una esfera es  $(\frac{4}{3})\pi r^3$ .)
- [1.27]** El oro puede martillarse hasta formar láminas extremadamente delgadas llamadas pan de oro. Si un trozo de 200 mg de oro (densidad = 19.32  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) se martillea hasta formar una lámina que mide  $2.4 \times 1.0$  ft, calcule el espesor medio de la lámina en metros. ¿Cómo podría expresarse el espesor sin notación exponencial, empleando un prefijo métrico apropiado?
- [1.28]** Una varilla cilíndrica de silicio tiene 16.8 cm de longitud y una masa de 2.17 kg. La densidad del silicio es de 2.33  $\text{g}/\text{cm}^3$ . ¿Qué diámetro tiene el cilindro? (El volumen de un cilindro está dado por  $\pi r^2 h$ , donde  $r$  es el radio y  $h$  es la altura.)
- 1.29** Efectúe las conversiones siguientes: (a) 62°F a °C; (b) 216.7°C a °F; (c) 233°C a K; (d) 315 K a °F; (e) 2500°F a K.
- 1.30** (a) La temperatura en un tibio día de verano es de 87°F. Expresé esa temperatura en °C. (b) El punto de fusión del bromuro de sodio (una sal) es de 755°C. Expresé esta temperatura en °F. (c) El tolueno se congela a -95°C. Expresé su punto de congelación en kelvin y en grados Fahrenheit. (d) Muchos datos científicos se reportan a 25°C. Expresé esta temperatura en kelvin y en grados Fahrenheit. (e) El neón, el elemento gaseoso empleado para fabricar anuncios luminosos, tiene un punto de fusión de -248.6°C y un punto de ebullición de -246.1°C. Expresé estas temperaturas en kelvin.

### Incertidumbre en la medición

- 1.31** Indique cuáles de los siguientes son números exactos: (a) la masa de un broche para papel; (b) el área total de una moneda; (c) el número de pulgadas que hay en una milla; (d) el número de onzas que hay en una libra; (e) el número de microsegundos que hay en una semana; (f) el número de páginas que tiene este libro.
- 1.32** Indique cuáles de los siguientes son números exactos: (a) la masa de una lata de café de 32 onzas; (b) el número de estudiantes en su grupo de química; (c) la temperatura de la superficie del Sol; (d) la masa de un sello de correo; (e) el número de mililitros en un metro cúbico de agua; (f) la estatura media de los estudiantes de su escuela.
- 1.33** ¿Qué longitud tiene el lápiz en esta figura? ¿Cuántas cifras significativas tiene esta medición?



- 1.34** Se muestra un termómetro de horno con escala circular. ¿Qué temperatura indica la escala? ¿Cuántas cifras significativas tiene la medición?



- 1.35** Indique el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades medidas: (a) 1282 kg; (b) 0.00296 s; (c) 8.070 mm; (d) 0.0105 L; (e)  $9.7750 \times 10^{-4}$  cm.
- 1.36** Indique el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades medidas: (a)  $5.404 \times 10^2$  km; (b) 0.0234  $\text{m}^2$ ; (c) 5.500 cm; (d) 430.98 K; (e) 204.080 g.

- 1.37 Redondee los números que siguen a cuatro cifras significativas y exprese el resultado en notación exponencial estándar: (a) 300.235800; (b) 456,500; (c) 0.006543210; (d) 0.000957830; (e)  $50.778 \times 10^3$ ; (f)  $-0.035000$ .
- 1.38 Redondee los números que siguen a tres cifras significativas y exprese el resultado en notación exponencial estándar: (a) 143,700; (b) 0.09750; (c) 890,000; (d)  $6.764 \times 10^4$ ; (e) 33,987.22; (f)  $-6.5559$ .
- 1.39 Efectúe las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número apropiado de cifras significativas: (a)  $21.2405 + 5.80$ ; (b)  $13.577 - 21.6$ ; (c)  $(5.03 \times 10^{-4})(3.6675)$ ; (d)  $0.05770/75.3$ .
- 1.40 Efectúe las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número apropiado de cifras significativas: (a)  $320.55 - (6104.5/2.3)$ ; (b)  $[(285.3 \times 10^5) - (1.200 \times 10^3)] \times 2.8954$ ; (c)  $(0.0045 \times 20,000.0) + (2813 \times 12)$ ; (d)  $863 \times [1255 - (3.45 \times 108)]$ .

### Análisis dimensional

- 1.41 Cuando convierte unidades, ¿cómo decide qué parte del factor de conversión va en el numerador y cuál va en el denominador?
- 1.42 Utilizando la información del interior de la contraportada, escriba los factores de conversión requeridos para convertir (a) mi en km; (b) oz en g; (c) ct en L.
- 1.43 Realice las siguientes conversiones: (a) 0.076 L a mL; (b)  $5.0 \times 10^{-8}$  m a nm; (c)  $6.88 \times 10^5$  ns a s; (d)  $1.55 \text{ kg/m}^3$  a g/L; (e) 5.850 gal/h a L/s.
- 1.44 (a) La velocidad de la luz en el vacío es de  $2.998 \times 10^8$  m/s. Exprese esta velocidad en km/h. (b) Los océanos contienen aproximadamente  $1.35 \times 10^9 \text{ km}^3$  de agua. Exprese este volumen en litros. (c) Una persona que padece hipercolesterolemia (nivel elevado de colesterol en la sangre) tiene 232 mg de colesterol en 100 mL de su sangre. Si el volumen total de sangre de la persona es de 5.2 L, ¿cuántos gramos de colesterol total contiene la sangre de ese individuo?
- 1.45 Realice las conversiones siguientes: (a) 5.00 días a s; (b) 0.0550 mi a m; (c) \$1.89/gal a dólares por litro; (d) 0.510 pulg/ms a km/h; (e) 22.50 gal/min a L/s; (f)  $0.02500 \text{ ft}^3$  a  $\text{cm}^3$ .
- 1.46 Realice las siguientes conversiones: (a) 145.7 ft a m; (b) 0.570 ct (cuartos de galón) a mL; (c)  $3.75 \mu\text{m/s}$  a km/h; (d)  $3.977 \text{ yd}^3$  a  $\text{m}^3$ ; (e) \$2.99/lb a dólares por kg; (f)  $9.75 \text{ lb/ft}^3$  a g/mL.
- 1.47 (a) ¿Cuántos litros de vino puede contener un tonel cuya capacidad es de 31 gal? (b) La dosis recomendada para adultos de Elixofilina<sup>®</sup>, un fármaco empleado en el tratamiento del asma, es de 6 mg/kg de masa corporal. Calcule la dosis en miligramos para una persona de 150 lb. (c) Si un automóvil puede recorrer 254 mi con 11.2 gal de gasolina, calcule el rendimiento de la gasolina en km/L. (d) Una libra de café en grano rinde 50 tazas de café (4 tazas = 1 ct). ¿Cuántos mililitros de café se pueden preparar con 1 g de café en grano?
- 1.48 (a) Si un automóvil eléctrico puede viajar 225 km con una sola carga, ¿cuántas cargas necesitará para viajar de Boston, Massachusetts, a Miami, Florida, una distancia de 1486 mi, suponiendo que inicia el viaje con una carga completa? (b) Si un somorgujo migratorio vuela con una velocidad media de 14 m/s, ¿qué velocidad media tiene en mi/h? (c) Calcule el desplazamiento en litros de los pistones de un motor cuyo desplazamiento se da como 450 pulg<sup>3</sup>. (d) En marzo de 1989, el Exxon Valdez encalló y derramó 240,000 barriles de petróleo crudo cerca de las costas de Alaska. Un barril de petróleo equivale a 42 gal. ¿Cuántos litros de petróleo se derramaron?
- 1.49 La densidad del aire a presión atmosférica normal y 25°C es de 1.19 g/L. Calcule la masa, en kilogramos, del aire contenido en una habitación que mide  $12.5 \times 15.5 \times 8.0$  ft.
- 1.50 La concentración de monóxido de carbono en un departamento urbano es de  $48 \mu\text{g/m}^3$ . ¿Qué masa de monóxido de carbono en gramos está presente en una habitación que mide  $9.0 \times 14.5 \times 18.8$  ft?
- 1.51 Una refinera de cobre produce un lingote de cobre que pesa 150 lb. Si el cobre se estira para formar alambre de 8.25 mm de diámetro, ¿cuántos pies de cobre podrán obtenerse del lingote? La densidad del cobre es de  $8.94 \text{ g/cm}^3$ .
- 1.52 El dólar de plata Morgan tiene una masa de 26.73 g. Por ley, esta moneda debía contener 90% de plata, siendo el resto cobre. (a) Cuando la moneda se acuñó a finales del siglo XIX, la onza troy (31.1 g) de plata costaba \$1.18. A este precio, ¿cuánto valía la plata de la moneda? (b) Hoy día, la plata se vende a \$5.30 la onza troy. ¿Cuántos dólares de plata se requieren para obtener \$25.00 de plata pura?
- 1.53 Empleando técnicas de estimación, determine cuál de estas cosas es la más pesada y cuál es la más ligera: una bolsa de papas de 5 lb, una bolsa de azúcar de 5 kg o 1 gal de agua (densidad = 1.0 g/mL).
- 1.54 Empleando técnicas de estimación, ordene estas cosas de la más corta a la más larga: un tramo de 57 cm de cordón, un zapato de 14 pulg de largo y un tramo de 1.1 m de tubo.

### Ejercicios adicionales

- 1.55 ¿Qué significan los términos *composición* y *estructura* cuando se refieren a la materia?
- 1.56 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura, disolución o mezcla heterogénea: una moneda de oro; una taza de café; una tabla de madera. ¿Qué ambigüedades hay al determinar claramente la naturaleza del material a partir de la descripción dada?
- 1.57 (a) ¿Qué diferencia hay entre una hipótesis y una teoría? (b) Explique la diferencia entre una teoría y una ley científica. ¿Cuál se refiere a cómo se comporta la materia y cuál a por qué se comporta como lo hace?
- 1.58 Una muestra de ácido ascórbico (vitamina C) se sintetiza en un laboratorio. La muestra contiene 1.50 g de carbono y 2.00 g de oxígeno. Otra muestra de ácido ascórbico aislada de cítricos contiene 6.35 g de carbono. ¿Cuántos gramos de oxígeno contiene esta otra muestra? ¿Qué ley se está suponiendo al contestar esta pregunta?
- 1.59 Dos estudiantes determinan el porcentaje de plomo en una muestra, como ejercicio de laboratorio. El verdadero

porcentaje es de 22.52%. Los resultados de los estudiantes para las tres determinaciones son:

1. 22.52, 22.48, 22.54
2. 22.64, 22.58, 22.62

(a) Calcule el porcentaje promedio de cada juego de datos, e indique cuál es el más exacto con base en el promedio. (b) La precisión puede evaluarse examinando la media de las desviaciones respecto al valor medio para ese conjunto de datos. (Calcule el valor promedio para cada juego de datos y luego calcule el valor medio de las desviaciones absolutas de cada medición respecto al valor medio.) ¿Cuál conjunto de resultados es más preciso?

- 1.60 ¿Es apropiado el uso de cifras significativas en cada una de las siguientes afirmaciones? ¿Por qué sí o por qué no? (a) La circulación de *Reader's Digest* en 1976 fue de 17,887,299. (b) Hay más de 1.4 millones de personas en Estados Unidos que tienen el apellido Brown. (c) La precipitación pluvial media anual en San Diego, California, es de 20.54 cm. (d) En Canadá, entre 1978 y 1992, la incidencia de obesidad en los hombres aumentó del 6.8% al 12.0%.
- 1.61 El punto de ebullición del neón es de  $-246.1$  °C. Expresese esta temperatura en kelvin y en °F.
- 1.62 Indique las unidades SI derivadas para cada una de las siguientes cantidades en términos de unidades SI fundamentales: (a) aceleración = distancia/tiempo<sup>2</sup>; (b) fuerza = masa  $\times$  aceleración; (c) trabajo = fuerza  $\times$  distancia; (d) presión = fuerza/área; (e) potencia = trabajo/tiempo.
- 1.63 Un recipiente que contiene 40 lb de turba mide  $14 \times 20 \times 30$  pulg. Un recipiente que contiene 40 lb de tierra tiene un volumen de 1.9 gal. Calcule la densidad media de la turba y de la tierra en g/cm<sup>3</sup>. ¿Sería correcto decir que la turba es "más ligera" que la tierra? Explique.
- 1.64 Se fabrican esferas pequeñas con la misma masa, de plomo (densidad =  $11.3$  g/cm<sup>3</sup>), plata ( $10.5$  g/cm<sup>3</sup>) y aluminio ( $2.70$  g/cm<sup>3</sup>). ¿Cuál esfera tiene mayor diámetro y cuál tiene el diámetro más pequeño?
- 1.65 Las sustancias líquidas mercurio (densidad =  $13.5$  g/mL), agua ( $1.00$  g/mL) y ciclohexano ( $0.778$  g/mL) no forman una disolución al mezclarse; se separan en capas. Dibuja cómo se ubicarían los líquidos en un tubo de ensaye.
- 1.66 La producción anual de hidróxido de sodio en Estados Unidos en 1999 fue de 23,200 millones de libras. (a) ¿Cuántos gramos de hidróxido de sodio se produjeron en ese año? (b) La densidad del hidróxido de sodio es de  $2.130$  g/cm<sup>3</sup>. ¿Cuántos kilómetros cúbicos se produjeron?
- 1.67 (a) Se nos da un frasco que contiene  $4.59$  cm<sup>3</sup> de un sólido metálico. La masa total del frasco y el sólido es de 35.66 g. El frasco vacío pesa 14.23 g. Calcule la densidad del sólido. (b) El mercurio se vende en un frasco cuya etiqueta indica que tiene una masa neta de 34.5 kg. Calcule el volumen del envase de mercurio si la densidad del metal es de  $13.6$  g/mL. (c) A un estudiante de licenciatura se le ocurre quitar una esfera decorativa de piedra, que tiene 28.9 cm de radio, de la fachada de un edificio del campus. Si la densidad de la piedra es de  $3.52$  g/cm<sup>3</sup>, ¿qué masa tiene la esfera? [El volumen de una esfera es  $V = (3/4)\pi r^3$ .] ¿Es verosímil que pueda llevarse la cargando sin ayuda?
- [1.68] Una muestra de 32.65 g de un sólido se coloca en un matraz. Se añade al matraz tolueno, en el que el sólido es insoluble, de modo que el volumen total del sólido y el

líquido es 50.00 mL. El sólido y el tolueno juntos pesan 58.58 g. La densidad del tolueno a la temperatura del experimento es de  $0.864$  g/mL. Calcule la densidad del sólido.

- [1.69] Suponga que decide definir su propia escala de temperatura empleando el punto de congelación ( $-11.5$ °C) y el punto de ebullición ( $197.6$ °C) del etilenglicol. Si establece el punto de congelación como  $0$ °C, y el de ebullición como  $100$ °C, ¿cuál sería el punto de congelación del agua en esta nueva escala?
- 1.70 Hace poco, uno de los autores de este libro corrió un medio maratón, una carrera de 13 mi 192 yd, en un tiempo de 1 h, 44 min y 18 s. (a) Calcule la velocidad promedio del corredor en millas por hora. (b) Calcule el paso del corredor en minutos y segundos por milla.
- 1.71 La distancia entre la Tierra y la Luna es de aproximadamente 240,000 mi. (a) Expresese esta distancia en metros. (b) El *Concorde SST* tiene una velocidad respecto al aire de 2400 km/h. Si el *Concorde* pudiera volar a la Luna, ¿cuántos segundos tardaría?
- 1.72 Una moneda de 25 centavos de dólar tiene una masa de 5.67 g y un espesor aproximado de 1.55 mm. (a) ¿Cuántas de estas monedas tendrían que apilarse para alcanzar una altura de 575 ft, la misma que tiene el Monumento a Washington? (b) ¿Cuánto pesaría esta pila? (c) ¿Cuánto dinero contendría esta pila? (d) En 1998 la deuda nacional de Estados Unidos era de 4.9 billones de dólares. ¿Cuántas pilas como la que se describe aquí se necesitarían para saldar esta deuda?
- 1.73 En Estados Unidos, el agua empleada para riego se mide en acres-pie. Un acre-pie de agua cubre un acre hasta una profundidad exacta de un pie. Un acre mide  $4840$  yd<sup>2</sup>. Un acre-pie es suficiente agua para aprovisionar dos hogares típicos durante 1.00 años. El agua desalinizada cuesta cerca de \$2480 por acre-pie. (a) ¿Cuánto cuesta el litro de agua desalinizada? (b) ¿Cuánto tendría que pagar un hogar al día si ésta fuera la única fuente de agua?
- [1.74] Un recipiente cilíndrico con radio  $r$  y altura  $h$  tiene un volumen de  $\pi r^2 h$ . (a) Calcule el volumen en centímetros cúbicos de un cilindro con radio de 3.55 cm y altura de 75.3 cm. (b) Calcule el volumen en metros cúbicos de un cilindro de 22.5 pulg de altura y 12.9 pulg de diámetro. (c) Calcule la masa en kilogramos de un volumen de mercurio igual al volumen del cilindro de la parte (b). La densidad del mercurio es de  $13.6$  g/cm<sup>3</sup>.
- [1.75] Un tubo cilíndrico de vidrio con una longitud de 15.0 cm, sellado en un extremo, se llena con etanol. Se determina que la masa de etanol necesaria para llenar el tubo es de 11.86 g. La densidad del etanol es de  $0.789$  g/mL. Calcule el diámetro interior del tubo en centímetros.
- [1.76] El oro se mezcla (formando una aleación) con otros metales para aumentar su dureza y fabricar joyería con él. (a) Considere una alhaja de oro que pesa 9.85 g y tiene un volumen de  $0.675$  cm<sup>3</sup>. La alhaja sólo contiene oro y plata, cuyas densidades son  $19.3$  g/cm<sup>3</sup> y  $10.5$  g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Suponiendo que el volumen total de la alhaja es la suma de los volúmenes del oro y la plata que contiene, calcule el porcentaje de oro (en masa) de la alhaja. (b) La cantidad relativa de oro en una aleación normalmente se expresa en unidades de quilates. El oro puro es de 24 quilates, y el porcentaje de oro en una aleación se da como un porcentaje de este valor. Por ejemplo, una aleación que tiene 50% de oro es de 12 quilates. Expresese la pureza de la alhaja en quilates.

- [1.77] Suponga que recibe una muestra de un líquido homogéneo. ¿Qué haría para determinar si es una disolución o una sustancia pura?
- [1.78] La cromatografía (Figura 1.14) es un método sencillo pero confiable para separar una mezcla en sus sustancias constituyentes. Suponga que usa la cromatografía para separar una mezcla de dos sustancias. ¿Cómo sabría si logró separarlas? ¿Puede proponer una forma de cuantificar qué tan buena es la separación?
- [1.79] Le han encargado separar un material granular necesario, cuya densidad es de  $3.62 \text{ g/cm}^3$ , de un material granular indeseable cuya densidad es de  $2.04 \text{ g/cm}^3$ . El método que ha escogido consiste en agitar la mezcla con un líquido en el cual el material más pesado se irá al fondo y el más ligero flotará. Un sólido flota en cualquier líquido que sea más denso. Utilizando un manual de química, encuentre las densidades de las siguientes sustancias: tetracloruro de carbono, hexano, benceno y yoduro de metileno. ¿Cuál de estos líquidos serviría para efectuar la separación, suponiendo que no hay interacción química entre el líquido y los sólidos?
- [1.80] No siempre es fácil entender los conceptos de exactitud y precisión. A continuación describimos dos estudios:

(a) La masa de un patrón secundario de peso se determina pesándolo en una balanza muy precisa en condiciones de laboratorio estrictamente controladas. Se toma como peso del patrón el promedio de 18 mediciones. (b) Un grupo de 10,000 hombres entre los 50 y 55 años de edad se investiga para determinar si hay alguna relación entre la ingesta de calorías y el nivel de colesterol en la sangre. El cuestionario que deben contestar los sujetos es muy detallado, y les pregunta acerca de sus hábitos de alimentación, bebida, tabaquismo, etc. El informe de resultados dice que, para hombres con estilos de vida comparables, hay una posibilidad del 40% de que el nivel de colesterol en la sangre rebese 230 si la persona consume más de 40 calorías por gramo de peso corporal por día.

Comente y compare estos dos estudios en términos de la precisión y la exactitud del resultado en cada caso. ¿Qué diferencias hay entre la naturaleza de los dos estudios en cuanto a aspectos que afectan la exactitud y la precisión de los resultados? ¿Qué se requiere para que cualquier estudio dado tenga alta precisión y exactitud? En estos dos estudios, ¿qué factores que podrían afectar la exactitud y la precisión no se están controlando? En general, ¿qué medidas pueden tomarse para lograr una mayor precisión y exactitud?



## Ejercicios con el CD-ROM

- 1.81 Experimente con la actividad **Fases de los elementos (Phases of the Elements, eCapítulo 1.2)**. (a) ¿Cuántos elementos son líquidos a temperatura ambiente y cuáles son? (b) Escoja dos temperaturas —una más alta y una más baja que la temperatura ambiente— y determine cuántos elementos son líquidos a esas temperaturas.
- 1.82 Vea el vídeo **Electrólisis del agua (Electrolysis of Water, eCapítulo 1.2)**. (a) ¿Cómo sabe, por este experimento, que el agua es un compuesto y no un elemento? (b) Si realizara un experimento similar con bromo líquido en lugar de agua líquida en el aparato, ¿qué cree que sucedería?
- 1.83 El principio de que partículas con carga opuesta se atraen y cargas iguales se repelen se resume en la ley de Coulomb. Pruebe algunos experimentos empleando la actividad **Ley de Coulomb (Coulomb's Law, eCapítulo 1.3)** para tener una idea de la magnitud de las fuerzas de atracción y repulsión entre partículas con carga. (a) ¿Entre qué partículas es más fuerte la fuerza de atracción: una partícula con carga de  $-2$  a una distancia de  $3 \text{ \AA}$  de una partícula con carga de  $+1$ , o una partícula con carga de  $-1$  a una distancia de  $2 \text{ \AA}$  de una partícula con carga de  $+1$ ? (b) Considere una partícula con carga  $+3$  a una distancia de  $5 \text{ \AA}$  de una partícula con carga de  $-3$ . Si hubiera otra partícula con carga negativa entre las dos, ¿qué piensa que sucedería con la magnitud de la fuerza de atracción entre ellas?
- 1.84 El vídeo **Cambios de estado (Changes of State, eCapítulo 1.3)** muestra lo que sucede a un sólido cuando se le calienta. (a) Describa los cambios que se presentan. (b) ¿El cambio de sólido a líquido es un cambio químico o físico? (c) El cambio de líquido a gas es un cambio químico o físico? (d) ¿Se da suficiente información para determinar si el sólido original es un elemento, un compuesto o una mezcla? Explique.
- 1.85 (a) Use la actividad **Cifras significativas (Significant Figures, eCapítulo 1.5)** para verificar sus respuestas a los ejercicios 1.39 y 1.40. (b) ¿Es posible que el resultado de la suma de una columna de números, todos con dos cifras significativas, tenga más de dos cifras significativas? Explique. (c) ¿Cuántas cifras significativas debe haber en la respuesta a este cálculo:  $(35.2 - 30.1) \times 1.23 = \text{_____}$ ?



# Capítulo 2

## Átomos, moléculas y iones

**A**erosol que emerge de una boquilla de un electronebulizador de un espectrómetro de masas. La técnica de electronebulizador se utiliza para obtener el espectro de masas de moléculas muy grandes, como son las proteínas.



- 2.1 La teoría atómica de la materia
- 2.2 El descubrimiento de la estructura atómica
- 2.3 La visión moderna de la estructura atómica
- 2.4 Pesos atómicos
- 2.5 La tabla periódica
- 2.6 Moléculas y compuestos moleculares
- 2.7 Iones y compuestos iónicos
- 2.8 Nombrando a los compuestos inorgánicos
- 2.9 Algunos compuestos orgánicos simples

**EN EL** capítulo 1 vimos que la química se ocupa de las propiedades de los materiales. Los materiales que nos rodean exhiben una notable y aparentemente infinita variedad de propiedades, que incluye diferentes colores, texturas, solubilidades y reactividades químicas. Cuando vemos que los diamantes son transparentes y duros, que la sal de mesa es quebradiza y se disuelve en agua, que el oro conduce la electricidad y puede trabajarse para formar láminas delgadas, y que la nitroglicerina es explosiva, estamos haciendo observaciones en el mundo *macroscópico*, el mundo de nuestros sentidos. En química buscamos entender y explicar estas propiedades en el mundo *submicroscópico*, el mundo de los átomos y las moléculas.

La diversidad del comportamiento químico es el resultado de la existencia de apenas unos 100 elementos y, por tanto, de sólo 100 clases de átomos. En cierto sentido, los átomos son como las 27 letras del alfabeto, que se unen en diferentes combinaciones para formar la infinita cantidad de palabras de nuestro idioma. Pero, ¿cómo se combinan los átomos? ¿Qué reglas gobiernan las formas en que pueden combinarse? ¿Qué relación hay entre las propiedades de una

sustancia y las clases de átomos que contiene? Por cierto, ¿qué aspecto tiene un átomo y qué hace a los átomos de un elemento diferentes de los de otro?

La perspectiva submicroscópica de la materia es la base para entender por qué los elementos y los compuestos reaccionan como lo hacen y por qué exhiben propiedades físicas y químicas específicas. En este capítulo, comenzaremos a explorar el fascinante mundo de los átomos y las moléculas. Examinaremos la estructura básica del átomo y consideraremos brevemente la formación de moléculas y de iones. También presentaremos los procedimientos sistemáticos que se emplean para dar nombre a los compuestos. Las explicaciones de este capítulo sentarán las bases para explorar la química más a fondo en capítulos posteriores.

### ► Lo que veremos ◀

- Iniciaremos nuestra explicación con una breve historia de la idea de que los *átomos* son los fragmentos más pequeños de la materia, y con la teoría atómica desarrollada por Dalton.
- Luego examinaremos con mayor detalle algunos de los experimentos clave que llevaron al descubrimiento de los *electrones* y al *modelo nuclear* del átomo.
- A continuación veremos la teoría moderna de la estructura atómica, así como los conceptos de *número atómico*, *número de masa* e *isótopo*.
- Presentaremos el concepto de *peso atómico* y su relación con las masas de átomos individuales.
- La descripción de los átomos nos llevará a la organización de los elementos en una *tabla periódica*, en la que los elementos se acomodan de menor a mayor número atómico y se agrupan según su similitud química.
- Sabiendo qué son los átomos, podremos hablar de los grupos de átomos llamados *moléculas* y de su *fórmula molecular* y *fórmula empírica*.
- Veremos que los átomos pueden ganar o perder electrones para formar *iones*, y aprenderemos a usar la tabla periódica para predecir los cambios en los iones y la fórmula empírica de los *compuestos iónicos*.
- Estudiaremos la forma sistemática en que se da nombre a las sustancias, es decir, su *nomenclatura*, así como su aplicación a los compuestos inorgánicos.
- Por último, presentaremos algunas ideas básicas de la *química orgánica*, que es la química del elemento carbono.

## 2.1 La teoría atómica de la materia

El mundo que nos rodea se compone de muy diversos materiales, algunos vivos, otros inanimados. Además, la materia cambia con frecuencia de una forma química a otra. En sus intentos por explicar estas observaciones, los filósofos desde los tiempos más antiguos han especulado acerca de la naturaleza del material fundamental del que está hecho el mundo. Demócrito (460-370 A.C.) y otros filósofos griegos de la antigüedad pensaban que todo el mundo material debía estar constituido por diminutas partículas indivisibles a las que llamaron *átomos*, que significa “indivisible”. Posteriormente, Platón y Aristóteles propusieron la noción de que no puede haber partículas indivisibles. La perspectiva “atómica” de la materia se desvaneció durante muchos siglos, durante los cuales la filosofía aristoteliana dominó la cultura occidental.

El concepto de átomo volvió a surgir en Europa durante el siglo XVII cuando los científicos trataron de explicar las propiedades de los gases. El aire se compone de algo invisible que está en constante movimiento, lo cual podemos percibir al sentir el viento, por ejemplo. Es natural pensar que diminutas partículas invisibles producen estos efectos conocidos. Isaac Newton, el científico más famoso de su época, era partidario de la idea de los átomos. Sin embargo, pensar en átomos en este sentido no es lo mismo que pensar en los átomos como los bloques *químicos* de construcción de la naturaleza. A medida que los químicos aprendieron a medir las cantidades de materiales que reaccionaban para producir nuevas sustancias, se sentaron las bases para una teoría atómica química. Esa teoría nació entre 1803 y 1807 de las investigaciones de un maestro de escuela inglés, John Dalton (Figura 2.1 ◀). Después de analizar un gran número de observaciones, Dalton planteó los siguientes postulados:



▲ **Figura 2.1** John Dalton (1766-1844) fue hijo de un pobre tejedor inglés. Dalton comenzó a enseñar a los 12 años de edad; pasó la mayor parte de su vida en Manchester, donde enseñaba a alumnos tanto de escuela primaria como universitarios. Su interés de toda la vida por la meteorología lo llevó a estudiar los gases y luego química, llevándolo finalmente a la teoría atómica.

1. Cada elemento se compone de partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos.
2. Todos los átomos de un elemento dado son idénticos; los átomos de elementos diferentes son diferentes y tienen propiedades distintas (incluida la masa).
3. Los átomos de un elemento no se transforman en átomos diferentes durante las reacciones químicas; los átomos no se crean ni se destruyen en las reacciones químicas.
4. Cuando se combinan átomos de más de un elemento se forman compuestos; un compuesto dado siempre tiene el mismo número relativo de la misma clase de átomos.

Según la teoría atómica de Dalton, los **átomos** son los bloques de construcción básicos de la materia; son las partículas más pequeñas de un elemento que conservan la identidad química del elemento. ∞ (Sección 1.1) Como se señala en los postulados de la teoría de Dalton, un elemento se compone de una sola clase de átomo, en tanto que un compuesto contiene átomos de dos o más elementos.

La teoría de Dalton explica varias leyes sencillas de la combinación química que ya se conocían en su época. Una de ellas fue la *ley de la composición constante* (Sección 1.2): en un compuesto dado los números relativos y las clases de los átomos son constantes. Esta ley es la base del Postulado 4 de Dalton. Otra ley química fundamental era la *ley de la conservación de la masa* (también conocida como *ley de la conservación de la materia*): la masa total de los materiales presentes después de una reacción química es la misma que la masa total antes de la reacción. Esta ley es la base del Postulado 3. Dalton propuso que los átomos conservan su identidad y que durante las reacciones químicas los átomos se reacomodan para dar nuevas combinaciones químicas.

Una buena teoría no sólo debe explicar los hechos conocidos, sino también debe predecir otros hechos. Dalton usó su teoría para deducir la *ley de las proporciones múltiples*: si dos elementos A y B se combinan para formar más de un compuesto, las masas de B que se pueden combinar con una masa dada de A están en proporciones de números enteros pequeños. Podemos ilustrar esta ley considerando las sustancias agua y peróxido de hidrógeno, ambas formadas por los elementos hidrógeno y oxígeno. Al formar agua, 8.0 g de oxígeno reacciona con 1.0 g de hidrógeno. En el peróxido de hidrógeno, hay 16.0 g de oxígeno por cada 1.0 g de hidrógeno. En otras palabras, la proporción de la masa de oxígeno por gramo de hidrógeno en los dos compuestos es de 2:1. Usando la teoría atómica, podemos llegar a la conclusión de que el peróxido de hidrógeno contiene dos veces más átomos de oxígeno por átomo de hidrógeno que el agua.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Postulados de la teoría atómica,  
proporciones múltiples  
(Postulates of Atomic Theory,  
Multiple Proportions)



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Proporciones múltiples  
(Multiple Proportions)

## 2.2 El descubrimiento de la estructura atómica

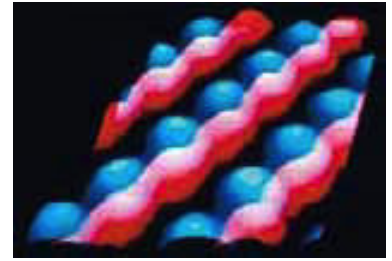
Dalton llegó a su conclusión acerca de los átomos con base en observaciones químicas en el mundo macroscópico del laboratorio. Ni él ni quienes le siguieron en los cien años posteriores a la publicación de sus trabajos, tenían pruebas directas de la existencia de los átomos. Ahora, en cambio, podemos usar potentes instrumentos para medir las propiedades de átomos individuales e incluso obtener imágenes de ellos (Figura 2.2 ▶).

A medida que los científicos desarrollaron métodos para sondear más a fondo la naturaleza de la materia, el átomo, que supuestamente era indivisible, comenzó a revelar indicios de una estructura más compleja. Ahora sabemos que el átomo se compone de piezas todavía más pequeñas llamadas **partículas subatómicas**. Antes de resumir el modelo actual de la estructura atómica, consideraremos brevemente algunos de los descubrimientos cruciales que dieron pie a ese modelo. Veremos que el átomo se compone parcialmente de partículas con carga eléctrica, algunas con carga positiva (+) y algunas con carga negativa (-). Mientras estudiamos el desarrollo de nuestro modelo actual del átomo, no debemos perder de vista una sencilla regla que rige la interacción de partículas cargadas: *partículas con la misma carga se repelen, mientras que partículas con carga distinta se atraen*.

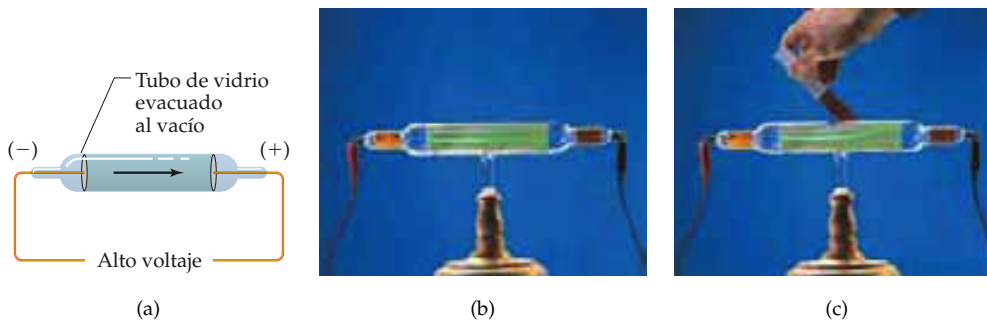
### Rayos catódicos y electrones

A mediados del siglo XIX, los científicos comenzaron a estudiar las descargas eléctricas a través de tubos parcialmente evacuados (tubos al vacío, a los que se les había extraído por bombeo casi todo el aire) como los que se muestran en la figura 2.3 ▼. Cuando se aplica un alto voltaje se produce radiación dentro del tubo. Esta radiación recibió el nombre de **rayos catódicos** porque se origina en el electrodo negativo, o cátodo. Aunque los rayos en sí son invisibles, su movimiento puede detectarse porque ocasionan que ciertos materiales, incluido el vidrio, despidan rayos de luz *fluorescente*. (Los cineoscopios de los televisores son tubos de rayos catódicos; una imagen de televisión es el resultado de la fluorescencia de la pantalla.)

Los científicos tenían diversas opiniones acerca de la naturaleza de los rayos catódicos. En un principio, no quedó claro si los rayos eran una nueva forma de radiación o si consistían en un flujo invisible de partículas. Los experimentos revelaron que los campos magnéticos y eléctricos desviaban los rayos catódicos, y ello sugería que los rayos tenían carga eléctrica [Figura 2.3(c)]. El científico británico J. J. Thomson observó varias propiedades de los rayos, entre ellas el hecho de que la naturaleza de los rayos no depende de la identidad del material del cátodo y que una placa metálica expuesta a los rayos catódicos adquiere una carga eléctrica negativa. En un artículo publicado en 1897, Thomson resumió sus observaciones y concluyó que los rayos catódicos son corrientes de partículas con carga negativa y masa. El artículo de Thomson se acepta generalmente como el “descubrimiento” de lo que ahora conocemos como el *electrón*.

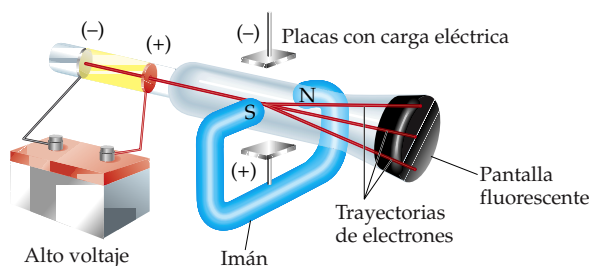


▲ **Figura 2.2** Imagen de una superficie del semiconductor GaAs (arseniuro de galio) obtenida por una técnica llamada microscopia electrónica de efecto túnel. Se agregó color a la imagen por computadora para distinguir los átomos de galio (esferas azules) de los de arsénico (esferas rojas).



▲ **Figura 2.3** (a) En un tubo de rayos catódicos, los electrones se desplazan del electrodo negativo (cátodo) al electrodo positivo (ánodo). (b) Fotografía de un tubo de rayos catódicos que contiene una pantalla fluorescente para mostrar la trayectoria de los rayos. (c) La presencia de un imán desvía la trayectoria de los rayos catódicos.

► **Figura 2.4** Tubo de rayos catódicos con campos magnético y eléctrico perpendiculares. Los rayos catódicos (electrones) se originan en la placa negativa de la izquierda y se aceleran hacia la placa positiva, que tiene un agujero en el centro. Un haz de electrones pasa por el agujero, y su trayectoria se desvía posteriormente con los campos magnético y eléctrico. La relación carga-masa del electrón puede determinarse midiendo los efectos de los campos magnético y eléctrico sobre la dirección del haz.




Thomson construyó un tubo de rayos catódicos con una pantalla fluorescente, como el que se muestra en la figura 2.4 ▲, para poder medir cuantitativamente los efectos de los campos magnético y eléctrico sobre el delgado haz de electrones que pasaban por un agujero en el electrodo positivo. Tales mediciones le permitieron calcular un valor de  $1.76 \times 10^8$  coulombs por gramo para la relación carga eléctrica-masa del electrón.\*

Al conocerse la relación carga-masa del electrón, si se pudiera medir ya sea la carga o la masa de un electrón se podría calcular el valor de la otra cantidad. En 1909, Robert Millikan (1868-1953) de la University of Chicago logró medir la carga de un electrón realizando lo que se conoce como “experimento de la gota de aceite de Millikan” (Figura 2.5 ▼). Luego, Millikan calculó la masa del electrón usando su valor experimental para la carga,  $1.6 \times 10^{-19}$  C, y la relación carga-masa de Thomson,  $1.76 \times 10^8$  C/g:

$$\text{Masa del electrón} = \frac{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}}{1.76 \times 10^8 \text{ C/g}} = 9.10 \times 10^{-28} \text{ g}$$

Empleando valores un poco más exactos, obtenemos el valor que se acepta actualmente para la masa del electrón,  $9.10939 \times 10^{-28}$  g. Esta masa es unas 2000 veces más pequeña que la del hidrógeno, el átomo más pequeño.

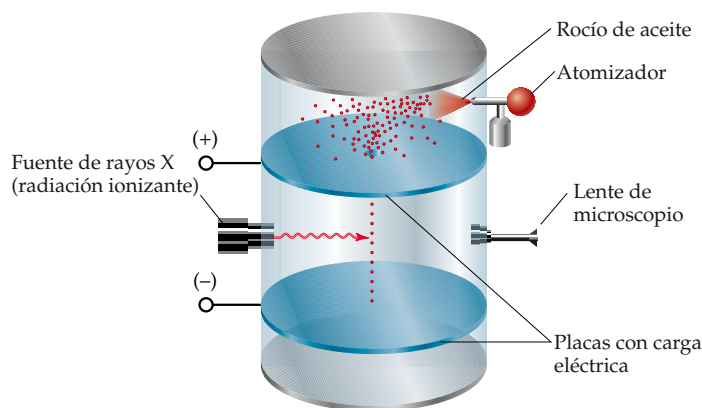
 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Experimento de la gota de aceite de Millikan  
(Millikan Oil Drop Experiment)

## Radiactividad

En 1896, el científico francés Henri Becquerel (1852-1908) al estar estudiando un mineral de uranio llamado *pechblenda*, descubrió que emitía espontáneamente radiación de alta energía. Esta emisión espontánea de radiación se denomina **radiactividad**.

\* El coulomb (C) es la unidad SI de carga eléctrica.

► **Figura 2.5** Representación del aparato que Millikan usó para medir la carga del electrón. El experimento consiste en dejar caer pequeñas gotas de aceite, que habían capturado electrones de más, entre dos placas cargadas eléctricamente. Millikan vigiló las gotitas, midiendo cómo el voltaje de las placas afectaba su rapidez de caída. Con base en estos datos, calculó las cargas de las gotas. Su experimento demostró que las cargas siempre eran múltiplos enteros de  $1.60 \times 10^{-19}$  C, cantidad que, según dedujo él, era la carga de un solo electrón.





◀ **Figura 2.6** Marie Skłodowska Curie (1867-1934). Cuando M. Curie presentó su tesis doctoral, ésta fue descrita como la contribución individual más grande de cualquier tesis doctoral en la historia de la ciencia. Entre otras cosas, había descubierto dos nuevos elementos, el polonio y el radio. En 1903, Henri Becquerel, M. Curie y su esposo, Pierre, recibieron en conjunto el Premio Nobel de Física. En 1911, M. Curie recibió un segundo Premio Nobel, en esta ocasión de química.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Separación de rayos alfa, beta y gamma  
(Separation of Alpha, Beta, and Gamma Rays)

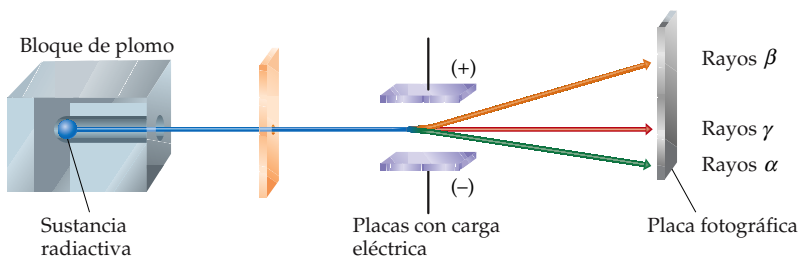


▲ **Figura 2.7** Ernest Rutherford (1871-1937), a quien Einstein llamara “el segundo Newton”, nació y se educó en Nueva Zelanda. En 1895, fue el primer estudiante extranjero en obtener un puesto en el Laboratorio Cavendish de la Cambridge University de Inglaterra, donde trabajó con J. J. Thomson. En 1898 se unió al profesorado de la McGill University de Montreal. Ahí, Rutherford realizó las investigaciones sobre radiactividad que lo hicieron merecedor al Premio Nobel de Química en 1908. En 1907, Rutherford regresó a Inglaterra para unirse al profesorado de la Manchester University, donde en 1910 realizó sus famosos experimentos de dispersión de partículas  $\alpha$  que dieron pie al modelo nuclear del átomo. En 1992, su tierra natal honró a Rutherford imprimiendo su imagen, junto con su medalla del Premio Nobel, en los billetes de \$100.

A sugerencia de Becquerel, Marie Curie (Figura 2.6 ▲) y su esposo, Pierre, iniciaron sus famosos experimentos para aislar los componentes radiactivos del mineral.

Estudios posteriores de la naturaleza de la radiactividad, efectuados principalmente por el científico británico Ernest Rutherford (Figura 2.7 ►), revelaron tres tipos de radiación: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gamma ( $\gamma$ ). Cada tipo difiere en su comportamiento en un campo eléctrico, como se ilustra en la figura 2.8 ▼. La trayectoria de las radiaciones  $\alpha$  y  $\beta$  es desviada por el campo eléctrico, aunque en direcciones opuestas, pero dicho campo no afecta a la radiación  $\gamma$ .

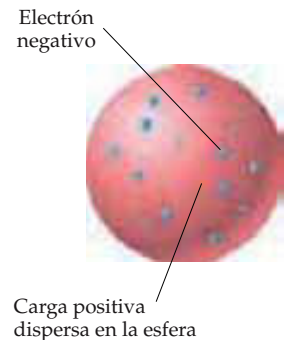
Rutherford demostró que tanto los rayos  $\alpha$  como los  $\beta$  consisten en partículas que se mueven a alta velocidad, llamadas partículas  $\alpha$  y  $\beta$ . De hecho, las partículas  $\beta$  son electrones de alta velocidad y pueden considerarse como el equivalente radiactivo de los rayos catódicos; luego, son atraídos por una placa con carga positiva. Las partículas  $\alpha$  tienen una masa mucho mayor que las  $\beta$  y están cargadas positivamente; por tanto, son atraídas por una placa con carga negativa. Las partículas  $\beta$  tienen una carga de  $1-$ , y las  $\alpha$ , una carga de  $2+$ . Además, Rutherford demostró que las partículas  $\alpha$  se combinan con electrones para formar átomos de helio. Su conclusión fue que la partícula  $\alpha$  consiste en un centro con carga positiva como el del átomo de helio. Rutherford también llegó a la conclusión de que la radiación  $\gamma$  es de alta energía similar a los rayos X; no consta de partículas y no posee carga. Veremos la radiactividad más a fondo en el capítulo 21.



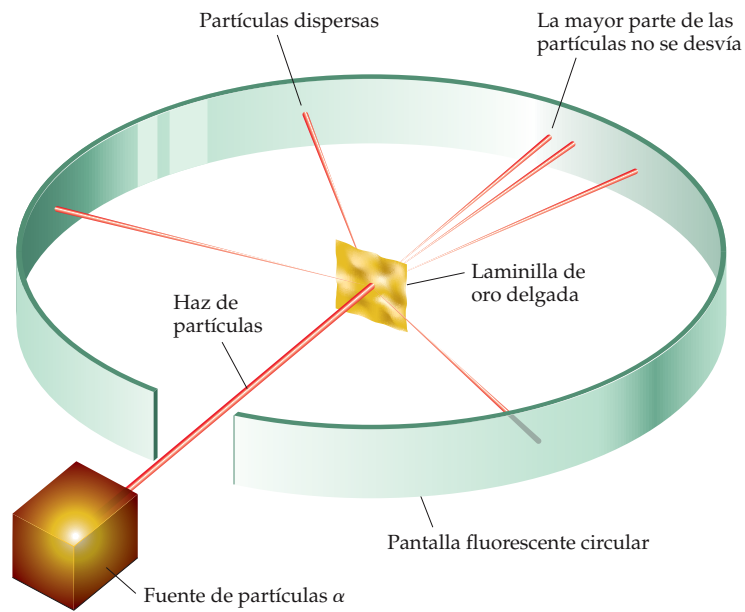
▲ **Figura 2.8** Comportamiento de los rayos alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gamma ( $\gamma$ ) en un campo eléctrico.

## El átomo nuclear

Al aumentar los indicios de que el átomo se componía de partículas aún más pequeñas, la atención se centró en la relación entre dichas partículas. A principios del siglo XX, Thomson razonó que, como los electrones constituyen una fracción muy pequeña de la masa de un átomo, probablemente había una relación con el tamaño del átomo, y propuso que el átomo consistía en una esfera uniforme de materia positiva en la que estaban incrustados los electrones, como se muestra en la figura 2.9 ►.

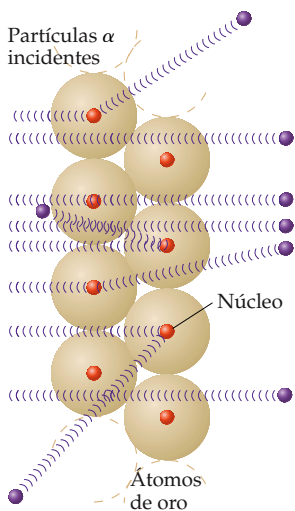


▲ **Figura 2.9** Modelo atómico del “pudín de pasas” de J. J. Thomson. Él imaginaba a los pequeños electrones incrustados en el átomo como pasas en un pudín o como semillas en una sandía. Ernest Rutherford demostró que este modelo era erróneo.



▲ **Figura 2.10** Experimento de Rutherford de la dispersión de partículas  $\alpha$ .

Ejercicios con el CD-ROM  
 Experimento de Rutherford:  
 átomo nuclear  
 (Rutherford Experiment:  
 Nuclear Atom)



▲ **Figura 2.11** Modelo de Rutherford que explica la dispersión de partículas  $\alpha$  (Figura 2.10). La laminilla de oro tiene unos cuantos miles de átomos de espesor. Cuando una partícula  $\alpha$  choca con un núcleo de oro (o pasa muy cerca de él), experimenta una fuerte repulsión. La partícula  $\alpha$ , menos masiva, es desviada de su trayectoria por esta interacción repulsiva.

Este modelo, conocido como “pudding de pasas”, por su semejanza con el tradicional postre inglés, tuvo una vida muy corta.

En 1910 Rutherford y sus colaboradores realizaron un experimento que dio al traste con el modelo de Thomson. Rutherford estaba estudiando los ángulos con los que las partículas  $\alpha$  se dispersaban al pasar a través de una laminilla de oro muy delgada (Figura 2.10 ▲). Él y sus colaboradores descubrieron que casi todas las partículas  $\alpha$  atravesaban directamente la laminilla, sin desviarse. Se vio que un porcentaje pequeño mostraba una desviación ligera, del orden de un grado, lo cual era congruente con el modelo atómico de Thomson. Sólo para no dejar cabos sueltos, Rutherford propuso a Ernest Marsden, un estudiante de licenciatura que trabajaba en su laboratorio, que se esforzara por hallar indicios de dispersión en ángulos grandes. Para sorpresa de todos, se observó cierta dispersión con ángulos grandes. Algunas partículas incluso rebotaban en la dirección de la que habían venido. La explicación de estos resultados no era obvia, pero quedaba claro que no era congruente con el modelo de “pudding de pasas” de Thomson.

Para 1911, Rutherford estaba en condiciones de explicar estas observaciones; postuló que la mayor parte de la masa del átomo, y toda su carga positiva, residía en una región muy pequeña, extremadamente densa, a la que llamó **núcleo**. La mayor parte del volumen total del átomo era espacio vacío en el que los electrones se movían alrededor del núcleo. En el experimento de dispersión de las radiaciones  $\alpha$ , la mayor parte de las partículas atraviesan directamente la laminilla porque no se topan con el diminuto núcleo; simplemente pasan por el espacio vacío del átomo. Ocasionalmente, una partícula  $\alpha$  se acerca mucho a un núcleo de los átomos de oro. La repulsión entre el núcleo del átomo de oro altamente cargado y la partícula  $\alpha$  es lo bastante fuerte como para desviar la partícula  $\alpha$ , menos masiva, como se muestra en la figura 2.11 ◀.

Estudios experimentales subsiguientes condujeron al descubrimiento de partículas tanto positivas (*protones*) como neutras (*neutrones*) en el núcleo. Rutherford descubrió los protones en 1919, y el científico británico James Chadwick (1891-1972)

descubrió los neutrones en 1932. Examinaremos estas partículas más de cerca en la Sección 2.3.

## 2.3 La visión moderna de la estructura atómica

Desde la época de Rutherford, los físicos han aprendido mucho acerca de la composición detallada de los núcleos atómicos. En el curso de estos descubrimientos, la lista de partículas que constituyen los núcleos se ha incrementado y continúa creciendo. Como químicos, podemos adoptar una visión muy sencilla del átomo porque sólo tres partículas subatómicas —el **protón**, el **neutrón** y el **electrón**— afectan el comportamiento químico.

La carga de un electrón es  $-1.602 \times 10^{-19}$  C, y la de un protón,  $+1.602 \times 10^{-19}$  C. La cantidad  $1.602 \times 10^{-19}$  C se denomina **carga electrónica**. Por comodidad, las cargas de las partículas atómicas y subatómicas suelen expresarse como múltiplos de esta carga, y no en coulombs. Así pues, la carga del electrón es  $1-$ , y la del protón,  $1+$ . Los neutrones no están cargados; es decir, son eléctricamente neutros (de ahí su nombre). *Los átomos tienen números iguales de protones y de electrones, así que no tienen carga eléctrica neta.*

Los protones y los neutrones residen juntos en el núcleo del átomo que, como propuso Rutherford, es extremadamente pequeño. Prácticamente todo el volumen de un átomo es el espacio en el que residen los electrones. Los electrones son atraídos hacia los protones del núcleo por la fuerza que existe entre partículas con carga eléctrica opuesta. En capítulos posteriores veremos que la intensidad de las fuerzas de atracción entre los electrones y los núcleos puede explicar muchas de las diferencias entre los distintos elementos.

Las masas de los átomos son extremadamente pequeñas. Por ejemplo, la masa del átomo más pesado que se conoce es del orden de  $4 \times 10^{-22}$  g. Dado que sería engorroso tener que expresar continuamente masas tan pequeñas en gramos, preferimos usar una unidad llamada **unidad de masa atómica**, o uma.\* Una uma es igual a  $1.66054 \times 10^{-24}$  g. Las masas del protón y del neutrón son casi iguales, y ambas son mucho mayores que la del electrón. Un protón tiene una masa de 1.0073 uma, un neutrón, de 1.0087 uma, y un electrón, de  $5.486 \times 10^{-4}$  uma. Necesitaríamos 1836 electrones para igualar la masa de un protón, así que el núcleo contiene casi toda la masa del átomo. En la tabla 2.1 ▼ se resumen las cargas y masas de las partículas subatómicas. Hablaremos más acerca de las masas atómicas en la Sección 2.4.

Los átomos también son extremadamente pequeños; en su mayor parte tienen diámetros de entre  $1 \times 10^{-10}$  m y  $5 \times 10^{-10}$  m, es decir, entre 100 y 500 pm. Una unidad de longitud cómoda, aunque no del SI, que se emplea para expresar dimensiones atómicas es el **angstrom** (Å). Un angstrom es igual a  $10^{-10}$  m. Por tanto, los átomos tienen diámetros del orden de  $1-5$  Å. El diámetro de un átomo de cloro, por ejemplo, es de 200 pm, o sea, 2 Å. Es común utilizar tanto picómetros como angstroms para expresar las dimensiones de los átomos y las moléculas.

\* La abreviatura SI para la unidad de masa atómica es u. Nosotros usaremos la abreviatura más común, uma.

**TABLA 2.1** Comparación del protón, el neutrón y el electrón

Partícula	Carga	Masa (uma)
Protón	Positiva (1+)	1.0073
Neutrón	Ninguna (neutro)	1.0087
Electrón	Negativa (1-)	$5.486 \times 10^{-4}$



El EJERCICIO TIPO 2.1 ilustra más claramente lo pequeños que son los átomos en comparación con objetos más conocidos.

### EJERCICIO TIPO 2.1

El diámetro de una moneda de un centavo de dólar es de 19 mm. El diámetro de un átomo de plata, en cambio, es de sólo 2.88 Å. ¿Cuántos átomos de plata colocados lado a lado en línea recta cabrían sobre el diámetro de un centavo?

**Solución** La incógnita es el número de átomos de plata. Podemos usar la relación 1 átomo Ag = 2.88 Å como factor de conversión que relaciona el número de átomos y la distancia. Así, podemos partir del diámetro de la moneda, convirtiendo primero esta distancia a angstroms y usando luego el diámetro del átomo de Ag para convertir distancia en número de átomos de Ag:

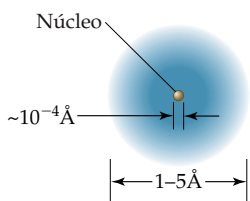
$$\text{Átomos Ag} = (19 \text{ mm}) \left( \frac{10^{-3} \text{ m}}{1 \text{ mm}} \right) \left( \frac{1 \text{ Å}}{10^{-10} \text{ m}} \right) \left( \frac{1 \text{ átomo Ag}}{2.88 \text{ Å}} \right) = 6.6 \times 10^7 \text{ átomos Ag}$$

Esto es, ¡66 millones de átomos de plata estarían en fila a lo ancho de una moneda de un centavo!

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El diámetro de un átomo de carbono es de 1.54 Å. (a) Exprese este diámetro en picómetros. (b) ¿Cuántos átomos de carbono podrían alinearse a lo ancho de una raya de lápiz que tiene 0.20 mm de ancho?

**Respuestas:** (a) 154 pm; (b)  $1.3 \times 10^6$  átomos



▲ **Figura 2.12** Vista esquemática de un corte transversal por el centro de un átomo. El núcleo, que contiene protones y neutrones, es donde reside prácticamente toda la masa del átomo. El resto del átomo es el espacio en el que residen los electrones, que son ligeros y tienen carga negativa.

Los diámetros de los núcleos atómicos son del orden de  $10^{-4}$  Å, apenas una fracción pequeña del átomo total. Podemos apreciar los tamaños relativos del átomo y su núcleo, si imaginamos que el átomo es del tamaño de un estadio de fútbol; en tal caso, el núcleo tendría el tamaño de una canica pequeña. Puesto que el diminuto núcleo concentra casi toda la masa del átomo en un volumen tan pequeño, tiene una densidad increíble, del orden de  $10^{13} - 10^{14}$  g/cm<sup>3</sup>. Una caja de cerillas llena con un material de tal densidad pesaría ¡más de 2500 millones de toneladas! Los astrofísicos han sugerido que el interior de una estrella colapsada puede tener una densidad cercana a ésta.

En la figura 2.12 ◀ se muestra una ilustración del átomo que incorpora las características que acabamos de describir. Los electrones, que ocupan casi todo el volumen del átomo, desempeñan el papel protagónico en las reacciones químicas. La importancia de representar la región que contiene los electrones como una nube difusa se hará evidente en capítulos posteriores cuando consideremos las energías y las disposiciones de los electrones en el espacio.

## Una perspectiva más detallada Fuerzas básicas

Se conocen cuatro fuerzas, o interacciones, básicas en la naturaleza: la gravedad, el electromagnetismo y las fuerzas nucleares fuerte y débil. Las *fuerzas gravitacionales* son fuerzas de atracción que actúan entre todos los objetos en proporción a sus masas. Las fuerzas gravitacionales entre átomos o partículas subatómicas son tan pequeñas que no tienen importancia en química.

Las *fuerzas electromagnéticas* son fuerzas de atracción o repulsión que actúan entre objetos magnéticos o con carga eléctrica. Las fuerzas eléctricas y magnéticas tienen una relación estrecha unas con otras. Las fuerzas eléctricas son fundamentales para entender el comportamiento químico de los átomos. La magnitud de la fuerza eléctrica entre dos partículas cargadas está dada por la *ley de Coulomb*:  $F = kQ_1Q_2/d^2$ , donde  $Q_1$  y  $Q_2$  son las magnitudes de las cargas de las dos

partículas,  $d$  es la distancia entre sus centros y  $k$  es una constante determinada por las unidades en que se expresan  $Q$  y  $d$ . Un valor negativo de la fuerza indica atracción, y uno positivo, repulsión.

Todos los núcleos excepto los de los átomos de hidrógeno contienen dos o más protones. Dado que cargas iguales se repelen, la repulsión eléctrica haría que los protones salieran despedidos si una fuerza de atracción más fuerte no los mantuviera unidos. Esta fuerza se llama *fuerza nuclear fuerte*, y actúa entre partículas subatómicas, como sucede en el núcleo. A esta distancia, dicha fuerza tiene mayor magnitud que la fuerza eléctrica, así que el núcleo no se desintegra. La *fuerza nuclear débil* es de magnitud menor que la fuerza eléctrica pero no que la gravedad. Sabemos de su existencia sólo porque se hace sentir en ciertos tipos de radiactividad.

## Isótopos, números atómicos y números de masa

¿Qué hace que un átomo de un elemento sea diferente de un átomo de otro elemento? *Todos los átomos de un elemento tienen el mismo número de protones en el núcleo.* Pero el número específico de protones es diferente para cada distinto elemento. Además, dado que un átomo no tiene carga eléctrica neta, el número de electrones que contiene debe ser igual al número de protones. Por ejemplo, todos los átomos del elemento carbono tienen seis protones y seis electrones. La mayor parte de los átomos de carbono también tiene seis neutrones, aunque algunos tienen más y otros tienen menos.

Los átomos de un elemento dado que difieren en el número de neutrones, y por tanto en su masa, se llaman **isótopos**. El símbolo  ${}^{12}_6\text{C}$  o simplemente  ${}^{12}\text{C}$  (léase “carbono doce”, carbono-12) representa el átomo de carbono que tiene seis protones y seis neutrones. El número de protones, que se denomina **número atómico**, se indica con el subíndice. El número atómico de cada elemento se da junto con el nombre y el símbolo del elemento en el interior de la portada de este libro. Puesto que todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número atómico, el subíndice es redundante y suele omitirse. El superíndice indica el **número de masa**, y es el número total de protones más neutrones en el átomo. Por ejemplo, algunos átomos de carbono contienen seis protones y ocho neutrones, y por tanto se representan como  ${}^{14}\text{C}$  (léase “carbono catorce”). En la tabla 2.2 ▼ se presentan varios isótopos del carbono.

En general, sólo usaremos la notación con subíndices y superíndices cuando nos estemos refiriendo a un isótopo en particular de un elemento. Un átomo de un isótopo específico es un **núclido**. Así, nos referiremos a un átomo de  ${}^{14}\text{C}$  como un núclido de  ${}^{14}\text{C}$ .

Todos los átomos se componen de protones, neutrones y electrones. Puesto que estas partículas son las mismas en todos los átomos, la diferencia entre átomos de distintos elementos (oro y oxígeno, por ejemplo) se debe exclusivamente a la diferencia en el número de partículas subatómicas contenidas en cada átomo. Por tanto, podemos considerar a un átomo como la muestra más pequeña de un elemento, porque si lo dividimos en partículas subatómicas destruimos su identidad.

### EJERCICIO TIPO 2.2

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en un átomo de  ${}^{197}\text{Au}$ ?

**Solución** El superíndice 197 es el número de masa, la suma de los números de protones y de neutrones. Según la lista de elementos que se da en el interior de la portada de este texto, el oro tiene número atómico de 79. Por tanto, un átomo de  ${}^{197}\text{Au}$  tiene 79 protones, 79 electrones y  $197 - 79 = 118$  neutrones.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en un átomo de  ${}^{138}\text{Ba}$ ?

**Respuesta:** 56 protones, 56 electrones y 82 neutrones.

**TABLA 2.2** Algunos de los isótopos del carbono<sup>a</sup>

Símbolo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones
${}^{11}\text{C}$	6	6	5
${}^{12}\text{C}$	6	6	6
${}^{13}\text{C}$	6	6	7
${}^{14}\text{C}$	6	6	8

<sup>a</sup> Casi 99% del carbono que existe en la naturaleza consiste en  ${}^{12}\text{C}$ .



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Simbología de elementos, isótopos del hidrógeno, simbología de isótopos  
(Element Symbology, Isotopes of Hydrogen, Isotope Symbology)

**EJERCICIO TIPO 2.3**

El magnesio tiene tres isótopos, con números de masa 24, 25 y 26. **(a)** Escriba el símbolo químico completo para cada uno. **(b)** ¿Cuántos neutrones hay en un núcleo de cada isótopo?

**Solución** **(a)** El magnesio tiene número atómico de 12, así que todos los átomos de magnesio contienen 12 protones y 12 electrones. Por tanto, los tres isótopos se representan como  ${}_{12}^{24}\text{Mg}$ ,  ${}_{12}^{25}\text{Mg}$ , y  ${}_{12}^{26}\text{Mg}$ . **(b)** El número de neutrones en cada isótopo es el número de masa menos el número de protones. Por tanto, el número de neutrones en un núcleo de cada isótopo es 12, 13 y 14, respectivamente.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba el símbolo químico completo del núcleo que contiene 82 protones, 82 electrones y 126 neutrones.

**Respuesta:**  ${}_{82}^{208}\text{Pb}$

## 2.4 Pesos atómicos

Los átomos son partículas de materia, así que tienen masa. Como vimos en la Sección 2.1, un postulado clave de la teoría atómica de Dalton es que la masa se conserva durante las reacciones químicas. Por tanto, buena parte de lo que sabemos acerca de las reacciones químicas y el comportamiento de las sustancias se ha deducido de mediciones exactas de las masas de átomos y moléculas (y conjuntos macroscópicos de átomos y moléculas) que sufren cambios. El lector seguramente ya está usando mediciones de masa en las prácticas de laboratorio de su curso, para determinar los cambios que se dan en las reacciones químicas. En esta sección veremos la escala de masas que se usa con los átomos y presentaremos el concepto de *pesos atómicos*. En la Sección 3.3 extenderemos estos conceptos para ver cómo se usan estas masas atómicas para determinar las masas de compuestos y *pesos moleculares*.

### La escala de masa atómica

Aunque los científicos del siglo XIX nada sabían acerca de las partículas subatómicas, eran conscientes de que los átomos de diferentes elementos tienen diferentes masas. Descubrieron, por ejemplo, que 100 g de agua contiene 11.1 g de hidrógeno y 88.9 g de oxígeno. Por tanto, el agua contiene  $88.9/11.1 = 8$  veces más oxígeno, en masa, que hidrógeno. Una vez que los científicos se percataron de que el agua contiene dos átomos de hidrógeno por cada oxígeno, llegaron a la conclusión de que un átomo de oxígeno debía pesar  $2 \times 8 = 16$  veces más que un átomo de hidrógeno. Arbitrariamente se asignó al hidrógeno, el elemento más ligero, una masa relativa de 1 (sin unidades), y las masas atómicas de los otros elementos se determinaron con relación a este valor. Por tanto, se asignó al oxígeno una masa atómica de 16.

Hoy en día podemos medir las masas de átomos individuales con un alto grado de exactitud. Por ejemplo, sabemos que el átomo de  ${}^1\text{H}$  tiene una masa de  $1.6735 \times 10^{-24}$  g y que el átomo de  ${}^{16}\text{O}$  tiene una masa de  $2.6560 \times 10^{-23}$  g. Como vimos en la Sección 2.3, resulta conveniente emplear la *unidad de masa atómica* (uma) al trabajar con estas masas tan pequeñas:

$$1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g} \quad \text{y} \quad 1 \text{ g} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ uma}$$

Actualmente, la uma se define asignando una masa de exactamente 12 uma al isótopo  ${}^{12}\text{C}$  del carbono. En estas unidades, la masa del núcleo  ${}^1\text{H}$  es de 1.0078 uma, y la del núcleo  ${}^{16}\text{O}$ , 15.9949 uma.

### Masa atómica promedio

La mayor parte de los elementos se dan en la naturaleza como mezclas de isótopos. Podemos determinar la *masa atómica promedio* de un elemento a partir de las masas

de sus diversos isótopos y de sus abundancias relativas. Por ejemplo, el carbono natural se compone de un 98.93% de  $^{12}\text{C}$  y de 1.07% de  $^{13}\text{C}$ . Las masas de estos núclidos son 12 uma (exactamente) y 13.00335 uma, respectivamente. Calculamos la masa atómica promedio del carbono a partir de la abundancia fraccionaria de cada isótopo y la masa de ese isótopo:

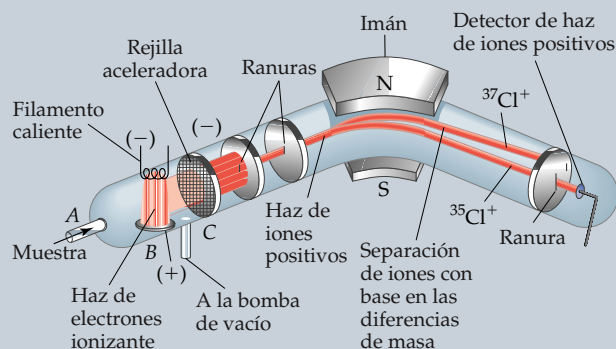
$$(0.9893)(12 \text{ amu}) + (0.0107)(13.00335 \text{ amu}) = 12.01 \text{ uma}$$

La masa atómica promedio de cada elemento (expresada en uma) también se denomina **peso atómico**. A pesar de que el término *masa atómica promedio* es más correcto, y a menudo se usa el término más sencillo de *masa atómica*, el uso del término *peso atómico* es lo más común. Los pesos atómicos de los elementos se dan tanto en la tabla periódica como en la tabla de elementos, que se encuentran en el interior de la portada de este texto.



### Una perspectiva más detallada El espectrómetro de masas

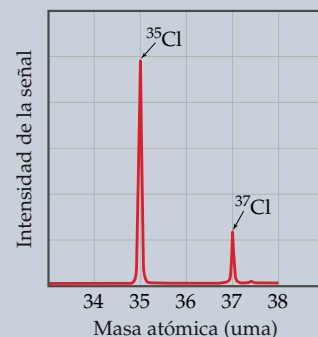
La forma más directa y exacta de determinar los pesos atómicos y moleculares es con un **espectrómetro de masas** (Figura 2.13 ▼). Una muestra gaseosa se introduce por *A* y se bombardea con una corriente de electrones de alta energía en *B*. Los choques entre los electrones y los átomos o moléculas del gas producen iones positivos, en su mayor parte con carga 1+. Estos iones se aceleran hacia una rejilla que tiene carga negativa (*C*). Una vez que pasan por la rejilla, los iones se topan con dos ranuras que sólo permiten el paso de un haz de iones muy angosto. A continuación, este haz pasa entre los polos de un imán, que desvía los iones de modo que sigan una trayectoria curva, como cuando un campo magnético desvía electrones (Figura 2.4). En el caso de iones con la misma carga, la magnitud de la desviación depende de la masa: cuanto mayor es la masa del ion, menor es la desviación. Así, los iones se separan según su masa. Si se varía continuamente la intensidad del campo magnético o del voltaje de aceleración en la rejilla de carga negativa, se puede hacer que iones de diferentes masas ingresen en el detector que está en el extremo del instrumento.



▲ **Figura 2.13** Diagrama de un espectrómetro de masas calibrado para detectar iones de  $^{35}\text{Cl}$ . Los iones  $^{37}\text{Cl}$ , más pesados, no se desvían lo suficiente para llegar al detector.

Un *espectro de masas* es una gráfica de la intensidad de la señal del detector contra la masa del ion. El espectro de masas de los átomos de cloro, que se muestra en la figura 2.14 ▼, revela la presencia de dos isótopos. El análisis de un espectro de masas proporciona tanto las masas de los iones que llegan al detector como sus abundancias relativas. Las abundancias se obtienen a partir de la intensidad de las señales. El conocimiento de las masas atómicas y de la abundancia de cada isótopo nos permite calcular la masa atómica promedio de un elemento, como se ilustra en el EJERCICIO TIPO 2.4.

Los espectrómetros de masas se usan mucho ahora para identificar sustancias químicas y analizar mezclas de sustancias. Cuando una molécula pierde electrones, se disgrega, formando una serie de fragmentos con carga positiva. El espectrómetro de masas mide las masas de estos fragmentos y produce una “huella dactilar” química de la molécula que da indicios de la forma como los átomos estaban conectados entre sí en la molécula original. Así, un químico puede utilizar esta técnica para determinar la estructura molecular de un compuesto recién sintetizado o para identificar un contaminante en el medio ambiente.



▲ **Figura 2.14** Espectro de masas del cloro atómico.

**EJERCICIO TIPO 2.4**

En la naturaleza el cloro se encuentra 75.78% como  $^{35}\text{Cl}$ , el cual tiene una masa atómica de 34.969 uma, y 24.22% como  $^{37}\text{Cl}$ , que tiene una masa atómica de 36.966 uma. Calcule la masa atómica promedio (es decir, el peso atómico) del cloro.

**Solución** La masa atómica media se obtiene multiplicando la abundancia de cada isótopo por su masa atómica y sumando los productos. Puesto que 75.78% = 0.7578 y 24.22% es 0.2422, tenemos

$$\begin{aligned}\text{Masa atómica promedio} &= (0.7578)(34.969 \text{ uma}) + (0.2422)(36.966 \text{ uma}) \\ &= 26.50 \text{ uma} + 8.953 \text{ uma} \\ &= 35.45 \text{ uma}\end{aligned}$$

Esta respuesta es razonable. La masa atómica media del Cl queda entre las masas de los dos isótopos y está más cerca del valor para  $^{35}\text{Cl}$ , que es el isótopo más abundante.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

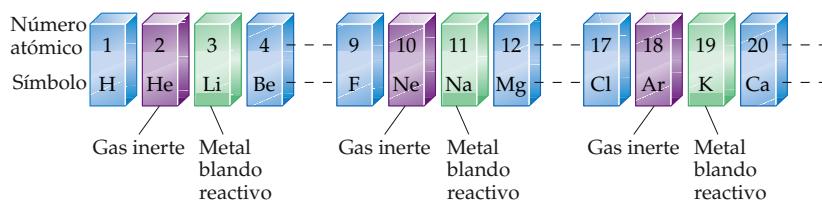
Existen tres isótopos del silicio en la naturaleza:  $^{28}\text{Si}$  (92.23%), que tiene una masa de 27.97693 uma;  $^{29}\text{Si}$  (4.68%) que tiene una masa de 28.97649 uma; y  $^{30}\text{Si}$  (3.09%), que tiene una masa de 29.97377 uma. Calcule el peso atómico del silicio.

**Respuesta:** 28.09 uma

## 2.5 La tabla periódica

La teoría atómica de Dalton preparó el camino para un crecimiento vigoroso de la experimentación química durante la primera mitad del siglo XIX. Al crecer el volumen de observaciones químicas y expandirse la lista de elementos conocidos, se hicieron intentos por detectar regularidades en el comportamiento químico. Estas labores culminaron en el desarrollo de la tabla periódica en 1869. Tendremos mucho que decir acerca de la tabla periódica en capítulos posteriores, pero es tan importante y útil que conviene que el lector se familiarice con ella ahora. Pronto se dará cuenta de que *la tabla periódica es la herramienta más importante que los químicos usan para organizar y recordar datos químicos*.

Muchos elementos tienen notables similitudes entre sí. Por ejemplo, el litio (Li), el sodio (Na) y el potasio (K) son metales blandos muy reactivos. Los elementos helio (He), neón (Ne) y argón (Ar) son gases muy poco reactivos. Si disponemos los elementos en orden de número atómico creciente, vemos que sus propiedades químicas y físicas exhiben un patrón repetitivo, o periódico. Por ejemplo, cada uno de los metales blandos y reactivos —litio, sodio y potasio— siguen inmediatamente después de los gases no reactivos —helio, neón y argón— como se muestra en la figura 2.15 ▼. La disposición de los elementos en orden de número atómico creciente, colocando en columnas verticales los elementos que tienen



▲ **Figura 2.15** El ordenamiento de los elementos por número atómico ilustra el patrón periódico (repetitivo) de propiedades que es la base de la tabla periódica.



TABLA 2.3 Nombres de algunos de los grupos de la tabla periódica

Grupo	Nombre	Elementos
1A	Metales alcalinos	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
2A	Metales alcalinotérreos	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
6A	Calcógenos	O, S, Se, Te, Po
7A	Halógenos	F, Cl, Br, I, At
8A	Gases nobles (o gases raros)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn



▲ **Figura 2.17** Algunos ejemplos conocidos de metales y no metales. Los no metales (abajo a la izquierda) son azufre (polvo amarillo), yodo (cristales oscuros y brillantes), bromo (líquido marrón rojizo y como vapor en la ampolleta de vidrio) y tres muestras de carbono (polvo negro de carbón, diamantes y grafito en la mina de lápiz). Los metales están en forma de una llave de tuercas de aluminio, una tubería de cobre, municiones de plomo, monedas de plata y pepitas de oro.

Los elementos que pertenecen al mismo grupo suelen exhibir ciertas similitudes en sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, los “metales de acuñación” —cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au)— pertenecen al grupo 1B. Como su nombre sugiere, los metales de acuñación se emplean en todo el mundo para hacer monedas. Muchos otros grupos de la tabla periódica tienen nombres, como se muestra en la tabla 2.3 ▲.

En los capítulos 6 y 7 veremos que los elementos de un grupo de la tabla periódica presentan propiedades similares porque tienen el mismo tipo de disposición de los electrones en la periferia de sus átomos. Sin embargo, no necesitamos esperar hasta entonces para sacar provecho de la tabla periódica; después de todo, ¡la tabla fue inventada por químicos que nada sabían acerca de los electrones! Podemos utilizar la tabla, como hicieron ellos, para correlacionar los comportamientos de los elementos y ayudarnos a recordar muchos hechos. Sin duda el lector encontrará útil consultar con frecuencia la tabla periódica mientras estudia el resto del capítulo.

Todos los elementos del lado izquierdo y la parte media de la tabla (con excepción del hidrógeno) son **elementos metálicos**, o metales. La mayor parte de los elementos son metálicos. Los metales tienen muchas propiedades características en común, como lustre y elevada conductividad eléctrica y térmica. Todos los metales, con excepción del mercurio (Hg), son sólidos a la temperatura ambiente. Los metales están separados de los **elementos no metálicos** por una línea diagonal escalonada que va del boro (B) al astato (At), como se aprecia en la figura 2.16. El hidrógeno, a pesar de estar en el lado izquierdo de la tabla periódica, es un no metal. A temperatura ambiente, algunos de los no metales son gaseosos, otros son líquidos y otros más son sólidos. En general, los no metales difieren de los metales en su apariencia (Figura 2.17 ◀) y en otras propiedades físicas. Muchos de los elementos que están junto a la línea que separa los metales de los no metales, como el antimonio (Sb), tienen propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales. Solemos llamar **metaloideos** a tales elementos.

### EJERCICIO TIPO 2.5

¿Cuál par de los siguientes elementos esperaría usted que exhibieran la mayor similitud en sus propiedades químicas y físicas: B, Ca, F, He, Mg, P?

**Solución** Los elementos que están en el mismo grupo de la tabla periódica tienen mayor probabilidad de exhibir propiedades químicas y físicas similares. Por tanto, cabe esperar que el Ca y el Mg sean los más parecidos porque están en el mismo grupo (grupo 2A, el de los metales alcalinotérreos).

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Localice el sodio (Na) y el bromo (Br) en la tabla periódica. Dé el número atómico de cada uno e indique si se trata de un metal, un metaloide o un no metal.

**Respuesta:** Na, con número atómico 11, es un metal; Br, con número atómico 35, es un no metal.



## Una perspectiva más detallada Glenn Seaborg y la historia del seaborgio

Antes de 1940, la tabla periódica terminaba en el uranio, el elemento número 92. Desde entonces, ningún científico ha tenido un impacto tan grande sobre la tabla periódica que Glenn Seaborg (1912-1999). Seaborg (Figura 2.18 ►) ocupó el puesto de profesor en el departamento de química de la University of California, Berkeley, en 1937. En 1940, él y sus colegas Edwin McMillan, Arthur Wahl y Joseph Kennedy lograron aislar el plutonio (Pu) como producto de la reacción de uranio con neutrones. Hablaremos de las reacciones de este tipo, llamadas *reacciones nucleares*, en el capítulo 21. También veremos el papel clave que el plutonio desempeña en las reacciones de fisión nuclear, como las que se efectúan en las plantas nucleoelectricas y en las bombas atómicas.

Durante el periodo de 1944 a 1958, Seaborg y sus colaboradores también lograron identificar los elementos con número atómico del 95 al 102 como productos de reacciones nucleares. Todos estos elementos son radiactivos y no se encuentran en la naturaleza; sólo se les puede sintetizar mediante reacciones nucleares. Por su labor de identificar los elementos más allá del uranio (los elementos *transuránicos*), McMillan y Seaborg compartieron el Premio Nobel de Química de 1951.

Entre 1961 y 1971, Seaborg fue presidente de la Comisión de Energía Atómica de Estados Unidos (ahora Departamento de Energía). En este puesto, contribuyó de forma importante a establecer tratados internacionales para limitar las pruebas de armas atómicas. A su regreso a Berkeley, formó parte del equipo que en 1974 identificó por primera vez el elemento número 106; ese descubrimiento fue corroborado por otro equipo en Berkeley en 1993. En 1994, a fin de honrar las muchas aportaciones de Seaborg al descubrimiento de nuevos elementos, la American Chemical Society propuso dar al elemento 106 el nombre de "seaborgio", que llevaría el símbolo Sg. Después de varios años de controversia respecto a si era aceptable dar a



▲ **Figura 2.18** Aquí vemos a Glenn Seaborg en Berkeley en 1941 usar un contador Geiger para tratar de detectar la radiación producida por el plutonio. Veremos los contadores Geiger en la Sección 21.5.

un elemento el nombre de una persona viva, la IUPAC adoptó oficialmente el nombre de seaborgio en 1997, y Seaborg se convirtió en la primera persona en dar en vida su nombre a un elemento. La IUPAC también dio al elemento 105 el nombre de "dubnio" (símbolo químico Db) en honor del laboratorio nuclear de Dubna, Rusia, que compitió con el laboratorio de Berkeley en el descubrimiento de varios nuevos elementos.

## 2.6 Moléculas y compuestos moleculares

El átomo es la muestra representativa más pequeña de un elemento. Sin embargo, sólo los gases nobles se encuentran normalmente en la naturaleza como átomos aislados. La mayor parte de la materia se compone de moléculas o iones, que se forman a partir de átomos. Examinaremos las moléculas aquí y los iones en la Sección 2.7.

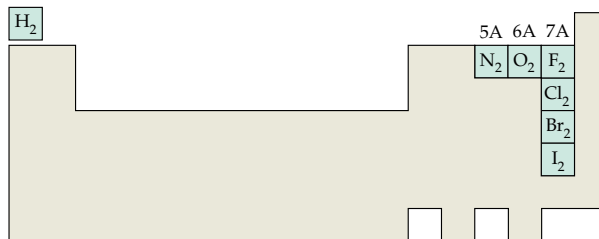
Una **molécula** es un conjunto de dos o más átomos estrechamente unidos. El "paquete" de átomos resultante se comporta en muchos sentidos como un objeto singular bien definido, así como un televisor compuesto por muchas piezas se puede reconocer como un solo objeto. En los capítulos 8 y 9 estudiaremos las fuerzas que mantienen unidos a los átomos (los enlaces químicos).

### Moléculas y fórmulas químicas

Muchos elementos se encuentran en la naturaleza en forma molecular; es decir, con dos o más átomos del mismo tipo enlazados entre sí. Por ejemplo, el oxígeno que normalmente está presente en el aire consiste en moléculas que contienen dos átomos de oxígeno. Representamos esta forma molecular del oxígeno con la **fórmula química**  $O_2$  (léase "o dos"). El subíndice de la fórmula nos dice que hay dos átomos de oxígeno en cada molécula. Una molécula formada por dos átomos se denomina



► **Figura 2.19** Elementos comunes que existen como moléculas diatómicas a temperatura ambiente.



Agua,  $H_2O$

(a)



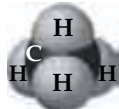
Dióxido de carbono,  $CO_2$

(b)



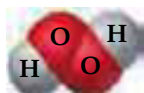
Monóxido de carbono,  $CO$

(c)



Metano,  $CH_4$

(d)



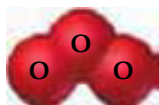
Peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$

(e)



Oxígeno,  $O_2$

(f)



Ozono,  $O_3$

(g)



Etileno,  $C_2H_4$

(h)

▲ **Figura 2.20** Representación de algunas moléculas comunes sencillas.

**molécula diatómica.** El oxígeno también existe en otra forma molecular llamada *ozono*. Las moléculas de ozono consisten en tres átomos de oxígeno, así que su fórmula química es  $O_3$ . Aunque tanto el oxígeno “normal” ( $O_2$ ) como el ozono se componen exclusivamente de átomos de oxígeno, exhiben propiedades químicas y físicas muy diferentes. Por ejemplo, el  $O_2$  es indispensable para la vida, pero el  $O_3$  es tóxico; el  $O_2$  es inodoro, en tanto que el  $O_3$  tiene un olor acre fuerte.

Los elementos que normalmente están presentes como moléculas diatómicas son el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y los halógenos. Sus posiciones en la tabla periódica se indican en la figura 2.19 ▲. Cuando hablamos de la sustancia hidrógeno, nos referimos a  $H_2$  a menos que indiquemos explícitamente otra cosa. Asimismo, cuando hablamos de oxígeno, nitrógeno o alguno de los halógenos, nos estamos refiriendo a  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  o  $I_2$ . Así, las propiedades del oxígeno y el hidrógeno que se dan en la tabla 1.3 son las de  $O_2$  y  $H_2$ . Otras formas, menos comunes, de estos elementos se comportan de forma muy distinta.

Los compuestos que están formados por moléculas se denominan **compuestos moleculares**, y contienen más de un tipo de átomos. Por ejemplo, una molécula de agua consiste en dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno; por tanto, se representa con la fórmula química  $H_2O$ . La ausencia de un subíndice en el O indica que hay un átomo de oxígeno en cada molécula de agua. Otro compuesto formado por estos mismos elementos (en diferentes proporciones relativas) es el peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ . Las propiedades de estos dos compuestos son muy distintas.

En la figura 2.20 ◀ se muestran varias moléculas comunes. Observe cómo la composición de cada compuesto está dada por su fórmula química. Advierta también que estas sustancias contienen exclusivamente elementos no metálicos. *La mayor parte de las sustancias moleculares que veremos aquí contienen sólo no metales.*

### Fórmulas moleculares y empíricas

Las fórmulas químicas que indican los números y tipos de átomos que forman una molécula se denominan **fórmulas moleculares**. (Las fórmulas de la figura 2.20 son fórmulas moleculares.) Las fórmulas que sólo indican el número relativo de átomos de cada tipo en una molécula se llaman **fórmulas empíricas**. Los subíndices de una fórmula empírica siempre son las proporciones enteras más pequeñas. Por ejemplo, la fórmula molecular del peróxido de hidrógeno es  $H_2O_2$ ; su fórmula empírica es HO. La fórmula molecular del etileno es  $C_2H_4$ ; su fórmula empírica es  $CH_2$ . Para muchas sustancias, la fórmula molecular y la empírica son idénticas, como es el caso del agua,  $H_2O$ .

Las fórmulas moleculares proporcionan más información acerca de las moléculas que las fórmulas empíricas. Siempre que conozcamos la fórmula molecular de un compuesto podremos determinar su fórmula empírica. En cambio, lo opuesto no se cumple; si conocemos la fórmula empírica de una sustancia no podremos determinar su fórmula molecular sin poseer más información. Entonces, ¿por qué se ocupan los químicos de las fórmulas empíricas? Como veremos en el capítulo 3, ciertos métodos comunes de analizar sustancias sólo conducen a la fórmula empírica. Sin embargo, una vez que se conoce la fórmula empírica, experimentos adicionales pueden proporcionar la información necesaria para convertir la fórmula empírica en la

molecular. Además, hay sustancias, como las formas más comunes del carbono elemental, que no existen como moléculas aisladas. En el caso de estas sustancias, sólo podemos basarnos en las fórmulas empíricas. Así, el carbono se representa con su símbolo químico, C, que es su fórmula empírica.

### EJERCICIO TIPO 2.6

Escriba las fórmulas empíricas de las moléculas siguientes: **(a)** glucosa, una sustancia conocida también como azúcar de la sangre y como dextrosa, cuya fórmula molecular es  $C_6H_{12}O_6$ ; **(b)** óxido nitroso, una sustancia empleada como anestésico y conocida comúnmente como gas hilarante, cuya fórmula molecular es  $N_2O$ .

**Solución (a)** La fórmula empírica tiene subíndices que son las proporciones enteras más pequeñas. Las proporciones más pequeñas se obtienen dividiendo cada subíndice entre el máximo común divisor, en este caso 6. La fórmula empírica resultante de la glucosa es  $CH_2O$ .

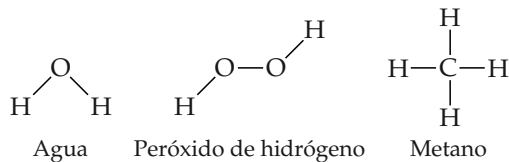
**(b)** Dado que los subíndices en  $N_2O$  ya son los números enteros más pequeños, la fórmula empírica del óxido nitroso es idéntica a su fórmula molecular,  $N_2O$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la fórmula empírica de la sustancia llamada *diborano*, cuya fórmula molecular es  $B_2H_6$ .  
**Respuesta:**  $BH_3$ .

## Representación de moléculas

La fórmula molecular de una sustancia resume su composición pero no muestra cómo se unen los átomos para formar la molécula. La **fórmula estructural** de una sustancia muestra cuáles átomos están unidos a cuáles dentro de la molécula. Por ejemplo, las fórmulas del agua, el peróxido de hidrógeno y el metano ( $CH_4$ ) se pueden escribir como sigue:

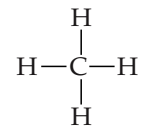


Los átomos se representan con sus símbolos químicos, y se emplean líneas para representar los enlaces que mantienen unidos a los átomos.

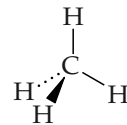
Por lo regular, una fórmula estructural no muestra la geometría real de la molécula, es decir, los ángulos de unión reales de los átomos. Sin embargo, podemos escribir una fórmula estructural como un *dibujo en perspectiva* para dar una idea de la forma tridimensional. Esto se aprecia en la figura 2.21 ►.

Los científicos utilizan además diversos modelos para facilitar la visualización de las moléculas. Los *modelos de bolas y varillas* muestran los átomos como esferas y los enlaces como varillas, y representan con exactitud los ángulos con que los átomos se unen dentro de la molécula (Figura 2.21). Todos los átomos podrían representarse con esferas del mismo tamaño, o bien, los tamaños relativos de las bolas podrían reflejar los tamaños relativos de los átomos. En ocasiones los símbolos químicos de los elementos se superponen a las bolas, pero a menudo los átomos se identifican simplemente por su color.

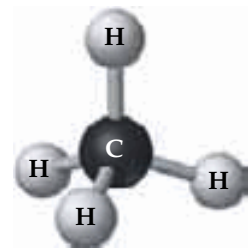
Los *modelos espaciales* dan una idea más realista de cómo se vería la molécula si se aumentara su escala (Figura 2.21). Estos modelos muestran el tamaño relativo de los átomos, pero los ángulos entre los átomos, que contribuyen a definir su geometría molecular, suelen ser más difíciles de ver que en los modelos de bolas y varillas. Al igual que en estos últimos, las identidades de los átomos se indican por su color, pero también pueden rotularse con los símbolos de los elementos.



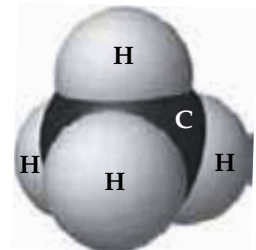
Fórmula estructural



Dibujo en perspectiva



Modelo de bolas y varillas

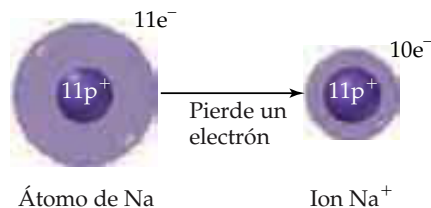


Modelo en el espacio

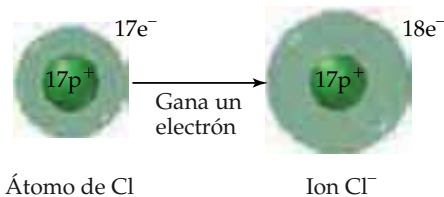
▲ **Figura 2.21** Formas de representar y visualizar moléculas.

## 2.7 Iones y compuestos iónicos

El núcleo de un átomo no cambia en los procesos químicos ordinarios, pero los átomos pueden adquirir o perder electrones fácilmente. Si a un átomo neutro le quitamos o le agregamos electrones, se forma una partícula cargada llamada **ión**. Un ion con carga positiva se denomina **catión**; uno con carga negativa es un **anión**. Por ejemplo, el átomo de sodio, que tiene 11 protones y 11 electrones, pierde con facilidad un electrón. El catión resultante tiene 11 protones y 10 electrones, y por tanto tiene una carga neta de  $1+$ . La carga neta de un ion se representa con un superíndice;  $+$ ,  $2+$  y  $3+$  que indica una carga neta resultado de la pérdida de uno, dos o tres electrones, respectivamente. Los superíndices  $-$ ,  $2-$  y  $3-$  representan cargas netas que resultan de la ganancia de uno, dos o tres electrones, respectivamente. A continuación mostramos esquemáticamente la formación del ion  $\text{Na}^+$  a partir de un átomo de Na:



El cloro, con 17 protones y 17 electrones, a menudo gana un electrón en las reacciones químicas, para producir el ion  $\text{Cl}^-$ :



*En general, los átomos metálicos tienden a perder electrones para formar cationes; los átomos no metálicos tienden a ganar electrones para formar aniones.*

### EJERCICIO TIPO 2.7

Escriba los símbolos químicos, incluido el número de masa, para los siguientes iones: **(a)** el ion con 22 protones, 26 neutrones y 19 electrones; **(b)** el ion de azufre que tiene 16 neutrones y 18 electrones.

**Solución (a)** El número de protones (22) es el número atómico del elemento, así que se trata del titanio (Ti). El número de masa de este isótopo es  $22 + 26 = 48$  (la suma de los protones y neutrones). Dado que el ion tiene tres protones más que electrones, tiene una carga neta de  $3+$ . Por tanto, el símbolo para el ion es  $^{48}\text{Ti}^{3+}$ .

**(b)** Consultando una tabla periódica o una tabla de elementos, vemos que el azufre (símbolo S) tiene un número atómico de 16. Por tanto, todo átomo o ion de azufre tiene 16 protones. Nos dicen que el ion tiene también 16 neutrones, así que el número de masa del ion es  $16 + 16 = 32$ . Dado que el ion tiene 16 protones y 18 electrones, su carga neta es  $2-$ . Por tanto, el símbolo del ion es  $^{32}\text{S}^{2-}$ .

En general, nos concentraremos en las cargas netas de los iones y no nos ocuparemos de sus números de masa, a menos que las circunstancias nos obliguen a especificar un isótopo dado.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuántos protones y electrones tiene el ion  $\text{Se}^{2-}$ ?

**Respuesta:** 34 protones y 36 electrones.

Además de los iones sencillos como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , existen **iones poliatómicos** como  $\text{NO}_3^-$  (ion nitrato) y  $\text{SO}_4^{2-}$  (ion sulfato). Estos iones consisten en átomos unidos igual que en una molécula, pero tienen una carga neta positiva o negativa. Consideraremos otros ejemplos de iones poliatómicos en la Sección 2.8.

Las propiedades químicas de los iones son muy diferentes de las de los átomos de los cuales se derivan. La diferencia es como la transformación del doctor Jekyll en el señor Hyde: aunque el cuerpo sea en esencia el mismo (más o menos unos cuantos electrones), el comportamiento es muy diferente.

## Predicción de las cargas iónicas

Muchos átomos ganan o pierden electrones con el fin de quedar con el mismo número de electrones que el gas noble más cercano a ellos en la tabla periódica. Los miembros de la familia de los gases nobles son químicamente muy poco reactivos y difícilmente forman compuestos. Podríamos deducir que esto se debe a que sus arreglos electrónicos son muy estables. Los elementos cercanos pueden alcanzar estos mismos arreglos estables perdiendo o ganando electrones. Por ejemplo, la pérdida de un electrón de un átomo de sodio lo deja con el mismo número de electrones que el átomo neutro de neón (número atómico 10). Asimismo, cuando el cloro gana un electrón queda con 18, lo mismo que el argón (número atómico 18). Utilizaremos esta sencilla observación para explicar la formación de iones en el capítulo 8, donde veremos los enlaces químicos.

### EJERCICIO TIPO 2.8

Prediga las cargas esperadas para los iones más estables de bario y oxígeno.

**Solución** Supondremos que estos elementos forman iones que tienen el mismo número de electrones que el átomo del gas noble más cercano. En la tabla periódica vemos que el bario tiene número atómico 56. El gas noble más cercano es el xenón, con número atómico 54. El bario puede obtener el arreglo estable de 54 electrones perdiendo dos de sus electrones y formando el catión  $\text{Ba}^{2+}$ .

El oxígeno tiene número atómico 8. El gas noble más cercano es el neón, con número atómico 10. El oxígeno puede alcanzar este arreglo estable de electrones adquiriendo dos electrones y formando el anión  $\text{O}^{2-}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

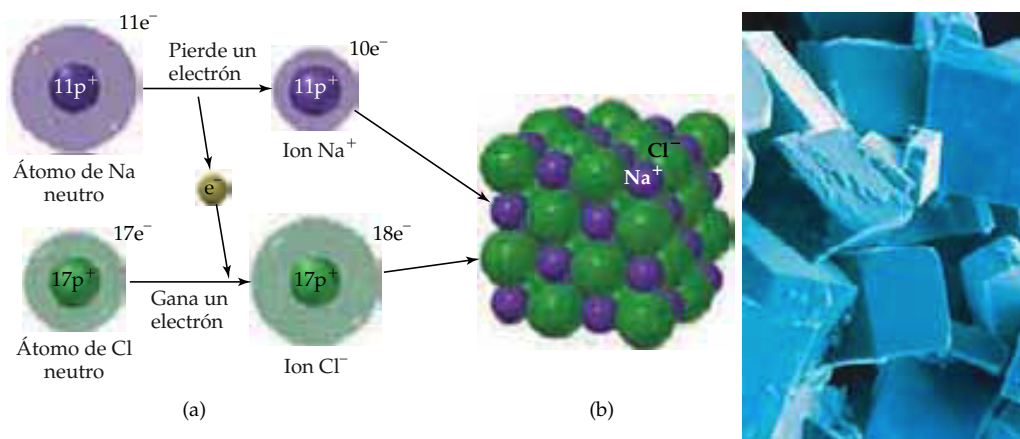
Prediga la carga del ion de aluminio más estable.

**Respuesta:**  $3^+$

La tabla periódica es muy útil para recordar las cargas de los iones, sobre todo las de los elementos que están en los extremos izquierdo y derecho de la tabla. Como se aprecia en la figura 2.22 ▼, las cargas de estos iones tienen una relación sen-

1A	2A	Metales de transición						3A	4A	5A	6A	7A	8A
$\text{H}^+$												$\text{H}^-$	
$\text{Li}^+$									$\text{N}^{3-}$		$\text{O}^{2-}$	$\text{F}^-$	
$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$							$\text{Al}^{3+}$			$\text{S}^{2-}$	$\text{Cl}^-$	
$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$										$\text{Se}^{2-}$	$\text{Br}^-$	
$\text{Rb}^+$	$\text{Sr}^{2+}$										$\text{Te}^{2-}$	$\text{I}^-$	
$\text{Cs}^+$	$\text{Ba}^{2+}$												

▲ **Figura 2.22** Cargas de algunos iones comunes que se encuentran en compuestos iónicos. Observe que la línea escalonada que divide los metales de los no metales también separa los cationes de los aniones.



▲ **Figura 2.23** (a) La transferencia de un electrón de un átomo neutro de Na a un átomo neutro de Cl da lugar a la formación de un ion  $Na^+$  y un ion  $Cl^-$ . (b) Disposición de estos iones en el cloruro de sodio sólido,  $NaCl$ , que se muestra a la derecha.

cilla con sus posiciones en la tabla. En el lado izquierdo de la tabla vemos, por ejemplo, que los elementos del grupo 1A (los metales alcalinos) forman iones  $1+$ , y los elementos del grupo 2A (los alcalinotérreos) forman iones  $2+$ . En el otro lado de la tabla, los elementos del grupo 7A (los halógenos) forman iones  $1-$ , y los elementos del grupo 6A forman iones  $2-$ . Como veremos más adelante, muchos de los otros grupos no se prestan a reglas tan sencillas.

### Compuestos iónicos

Una buena proporción de toda la actividad química implica la transferencia de electrones entre sustancias. Se forman iones cuando uno o más electrones se transfieren de un átomo neutro a otro. En la figura 2.23 ▲ vemos que cuando sodio elemental reacciona con cloro elemental, un electrón se transfiere de un átomo neutro de sodio a un átomo neutro de cloro. Nos queda un ion  $Na^+$  y un ion  $Cl^-$ . Sin embargo, las partículas con cargas opuestas se atraen, así que los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  se enlazan para formar el compuesto cloruro de sodio ( $NaCl$ ), mejor conocido como sal de mesa. El cloruro de sodio es un ejemplo de **compuesto iónico**: un compuesto que contiene iones con carga positiva y iones con carga negativa.

En muchos casos podemos saber si un compuesto es iónico (formado por iones) o molecular (formado por moléculas) si conocemos su composición. En general, los cationes son iones metálicos; los aniones son iones no metálicos. En consecuencia, *los compuestos iónicos generalmente son combinaciones de metales y no metales*, como en el  $NaCl$ . En contraste, *los compuestos moleculares generalmente sólo contienen no metales*, como en el caso del  $H_2O$ .

#### EJERCICIO TIPO 2.9

¿Cuáles de los siguientes compuestos cabría esperar que fueran iónicos:  $N_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $SF_4$ ?

**Solución** Los compuestos iónicos son  $Na_2O$  y  $CaCl_2$  porque constan de un metal combinado con un no metal. Predecimos (correctamente) que los otros dos compuestos, formados únicamente por no metales, son moleculares.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

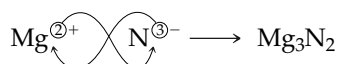
¿Cuáles de los siguientes compuestos son moleculares:  $CBr_4$ ,  $FeS$ ,  $P_4O_6$ ,  $PbF_2$ ?

**Respuesta:**  $CBr_4$  y  $P_4O_6$

Los iones de los compuestos iónicos se acomodan en estructuras tridimensionales. En la figura 2.23 se muestra la disposición de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en el  $\text{NaCl}$ . Dado que no existe como una molécula sola el  $\text{NaCl}$ , sólo podemos escribir una fórmula empírica para esta sustancia. De hecho, sólo es posible escribir fórmulas empíricas para la mayor parte de los compuestos iónicos.

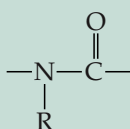
No es difícil escribir la fórmula empírica de un compuesto iónico si conocemos las cargas de los iones que lo constituyen. Los compuestos químicos siempre son eléctricamente neutros; por consiguiente, los iones de un compuesto iónico siempre están presentes en una proporción tal que la carga positiva total es igual a la carga negativa total. Así, hay un  $\text{Na}^+$  por cada  $\text{Cl}^-$  (para dar  $\text{NaCl}$ ), un  $\text{Ba}^{2+}$  por cada dos  $\text{Cl}^-$  (para dar  $\text{BaCl}_2$ ), etcétera.

Si considera éstos y otros ejemplos, comprobará que, si las cargas del catión y del anión son iguales, el subíndice de cada ion es 1. Si las cargas no son iguales, la carga de un ion (sin su signo) se convertirá en el subíndice del otro ion. Por ejemplo, el compuesto iónico que se forma a partir de  $\text{Mg}$  (que forma iones  $\text{Mg}^{2+}$ ) y  $\text{N}$  (que forma iones  $\text{N}^{3-}$ ) es  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ :



### Química y vida Elementos necesarios para los organismos vivos

En la figura 2.24 ▼ se muestran los elementos que son indispensables para la vida. Más del 97% de la masa de la mayor parte de los organismos se debe a sólo seis elementos: oxígeno, carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre. El agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) es el compuesto más común en los seres vivos, forma cuenta de por lo menos el 70% de la masa de la mayor parte de las células. El carbono es el elemento más frecuente (en masa) que se encuentra en los componentes sólidos de las células. Los átomos de carbono se encuentran en una amplia variedad de moléculas orgánicas en las que los átomos de carbono están unidos entre sí o a átomos de otros elementos, principalmente H, O, N, P y S. Por ejemplo, todas las proteínas contienen el siguiente grupo de átomos que se presenta repetidamente dentro de las moléculas:



(R es un átomo de H o una combinación de átomos como  $\text{CH}_3$ .)

Además, se han encontrado otros 23 elementos en diversos organismos vivos. Cinco son iones que todos los organismos requieren:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ . Los iones calcio, por ejemplo, se necesitan para formar los huesos y también intervienen en la transmisión de señales en el sistema nervioso, como las que controlan la contracción de los músculos cardiacos para hacer que el corazón lata. Muchos otros elementos sólo se necesitan en cantidades muy pequeñas, por lo que se les llama elementos *traza*. Por ejemplo, necesitamos cantidades diminutas de cobre en nuestra dieta para apoyar la síntesis de la hemoglobina.

▼ **Figura 2.24** Los elementos que son indispensables para la vida se indican con colores. El rojo denota los seis elementos más abundantes en los sistemas vivos (hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre). El azul indica los cinco elementos que siguen en abundancia. El verde denota los elementos que sólo se requieren en cantidades muy pequeñas.

1A																		8A
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg						8B					Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

**EJERCICIO TIPO 2.10**

Determine las fórmulas empíricas de los compuestos formados por (a) iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cl}^-$ ; (b) iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ ; (c) iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

**Solución** (a) Se requieren tres iones  $\text{Cl}^-$  para equilibrar la carga de un ion  $\text{Al}^{3+}$ . Por tanto, la fórmula es  $\text{AlCl}_3$ .

(b) Se requieren dos iones  $\text{Al}^{3+}$  para equilibrar la carga de tres iones  $\text{O}^{2-}$  (es decir, la carga positiva total es  $6+$ , y la carga negativa total es  $6-$ ). Por tanto, la fórmula es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

(c) Se necesitan dos iones  $\text{NO}_3^-$  para equilibrar la carga de un ion  $\text{Mg}^{2+}$ . Por tanto, la fórmula es  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . En este caso, la fórmula de todo el ion poliatómico negativo  $\text{NO}_3^-$  se debe encerrar entre paréntesis para que quede claro que el subíndice 2 aplica a todos los átomos de ese ion.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba las fórmulas empíricas de los compuestos formados por los iones siguientes: (a)  $\text{Na}^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ; (b)  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (c)  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Respuestas:** (a)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; (b)  $\text{ZnSO}_4$ ; (c)  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$

**Estrategias en química Reconocimiento de patrones**

Alguien dijo alguna vez que beber de la fuente del conocimiento en un curso de química equivale a beber de una toma de agua para incendio. Es verdad que en ocasiones el ritmo parece vertiginoso, pero lo más importante es que nos podemos ahogar en los datos si no percibimos los patrones generales. La importancia del uso de patrones y del aprendizaje de reglas y generalizaciones es que nos ahorran tener que aprender (o memorizar) muchos datos individuales; vinculan las ideas principales para que no nos perdamos en los detalles.

A muchos estudiantes les cuesta trabajo la química porque no perciben las relaciones entre los temas, los vínculos entre las ideas. En consecuencia, tratan cada idea y problema como algo único, en lugar de un ejemplo o aplicación de una regla, procedimiento o relación general. Comience a percibir la estructura del tema. Preste atención a las tendencias y reglas que se dan para resumir una colec-

ción amplia de información. Advierta, por ejemplo, cómo la estructura atómica nos ayuda a entender la existencia de isótopos (como se observa en la tabla 2.2) y cómo la tabla periódica nos ayuda a recordar las cargas de los iones (como se ve en la figura 2.22). Tal vez el lector se sorprenda a sí mismo observando patrones que ni siquiera hemos mencionado explícitamente. Es posible incluso que haya observado ciertas tendencias en las fórmulas químicas. Si nos movemos a lo ancho de la tabla periódica desde el elemento 11, Na, vemos que los elementos forman compuestos con F que tienen las siguientes composiciones:  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$  y  $\text{AlF}_3$ . ¿Continúa esta tendencia? ¿Existen  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_5$  y  $\text{SF}_6$ ? Claro que sí. Si ha captado tendencias como éstas a partir de las migajas de información que ha visto, está en ventaja y ya se ha preparado para algunos temas que abordaremos en capítulos posteriores.

## 2.8 Nombrando a los compuestos inorgánicos

Para obtener información acerca de una sustancia dada, es necesario conocer su fórmula química y su nombre. Los nombres y las fórmulas de los compuestos son parte del vocabulario fundamental de la química. La asignación de nombres a las sustancias se denomina **nomenclatura química**, de los vocablos del Latín *nomen* (nombre) y *calare* (llamar).

Se conocen más de 19 millones de sustancias químicas. Nombrarlas todas sería una tarea abrumadoramente complicada si cada una tuviera un nombre especial independiente de todos los demás. Muchas sustancias importantes que se han conocido desde hace mucho tiempo, como el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) sí tienen nombres individuales tradicionales (los llamados “nombres comunes”). Sin embargo, para la mayor parte de las sustancias nos apoyamos en un conjunto sistemático de reglas que nos llevan a un nombre único e informativo para cada sustancia, con base en su composición.

Las reglas de la nomenclatura química se basan en la división de las sustancias en diferentes categorías. La división principal es entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos. Los *compuestos orgánicos* contienen carbono, por lo regular en combinación con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno o azufre. Todos los demás compuestos se denominan *compuestos inorgánicos*. Los primeros químicos asociaban los compuestos

orgánicos con las plantas y animales, y los inorgánicos, con la porción inerte de nuestro mundo. Aunque esta distinción entre la materia viva y la inanimada ya no es pertinente, la clasificación en compuestos orgánicos e inorgánicos sigue siendo útil. En esta sección veremos las reglas básicas para dar nombre a los compuestos inorgánicos. Entre estos compuestos consideraremos tres categorías de sustancias: compuestos iónicos, compuestos moleculares y ácidos. Luego presentaremos los nombres de algunos compuestos orgánicos sencillos en la Sección 2.9.



Ejercicios con el CD-ROM  
Nombres de cationes y aniones  
(Naming Cations, Naming Anions)

## Nombres y fórmulas de compuestos iónicos

En la Sección 2.7 vimos que los compuestos iónicos por lo regular consisten en combinaciones químicas de metales y no metales. Los metales forman los iones positivos, y los no metales, los negativos. Examinemos la nomenclatura de los iones positivos, y luego la de los negativos. Después, veremos la forma de juntar los nombres de los iones para identificar el compuesto iónico completo.

### 1. Iones positivos (cationes)

- (a) *Los cationes que se forman a partir de átomos metálicos tienen el mismo nombre que el metal.*

$\text{Na}^+$  ion sodio       $\text{Zn}^{2+}$  ion zinc       $\text{Al}^{3+}$  ion aluminio

Los iones que se forman a partir de un solo átomo se llaman *iones monoatómicos*.

- (b) *Si un metal puede formar cationes con diferente carga, la carga positiva se indica con un número romano entre paréntesis después del nombre del metal:*

$\text{Fe}^{2+}$  ion hierro(II)       $\text{Cu}^+$  ion cobre(I)

$\text{Fe}^{3+}$  ion hierro(III)       $\text{Cu}^{2+}$  ion cobre(II)

Los iones con diferente carga tienen diferentes propiedades, como el color (Figura 2.25 ►).

La mayor parte de los metales que tienen carga variable son los *metales de transición*, elementos que están en el bloque medio que va del grupo 3B al 2B de la tabla periódica. Las cargas de estos iones se indican con números romanos. Los iones metálicos comunes que no tienen carga variable son los iones del grupo 1A ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ) y los del 2A ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ), además del  $\text{Al}^{3+}$  (grupo 3A) y dos iones de metales de transición:  $\text{Ag}^+$  (grupo 1B) y  $\text{Zn}^{2+}$  (grupo 2B). Al nombrar estos iones no se indican explícitamente las cargas. Si no está seguro de si un metal forma más de un tipo de catión, indique la carga empleando números romanos. Nunca es erróneo hacerlo, aunque a veces es innecesario.

Un método más antiguo que todavía se usa mucho para distinguir entre dos iones de un metal con carga diferente es aplicar la terminación *-oso* o *-ico*. Estas terminaciones representan los iones con carga menor y mayor, respectivamente, y se agregan a la raíz del nombre del elemento en latín:

$\text{Fe}^{2+}$  ion ferr**oso**       $\text{Cu}^+$  ion cupr**oso**

$\text{Fe}^{3+}$  ion ferr**ico**       $\text{Cu}^{2+}$  ion cúp**rico**

Aunque casi nunca usaremos estos nombres antiguos en este texto, es muy probable que el lector los encuentre en otros libros.

- (c) *Los cationes formados a partir de átomos no metálicos tienen nombres que terminan en -io:*

$\text{NH}_4^+$  ion amon**io**       $\text{H}_3\text{O}^+$  ion hidron**io**

Estos dos iones son los únicos de esta clase que encontraremos con frecuencia en el texto. Ambos son *poliatómicos* (formados por muchos átomos). Casi todos los cationes son átomos metálicos monoatómicos.



▲ **Figura 2.25** Los compuestos de iones del mismo elemento pero con diferente carga pueden tener una apariencia muy distinta. Las dos sustancias que se muestran aquí son sales de hierro con iones  $\text{K}^+$  y  $\text{CN}^-$ . La de la izquierda es ferrocianuro de potasio, que contiene Fe(II) unido a iones  $\text{CN}^-$ . La de la derecha es ferricianuro de potasio, que contiene Fe(III) unido a iones  $\text{CN}^-$ . Ambas sustancias se utilizan mucho en procesos de impresión y teñido.



TABLA 2.4 Cationes comunes

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1+	H <sup>+</sup>	Ion hidrógeno	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ion amonio
	Li <sup>+</sup>	Ion litio	Cu <sup>+</sup>	Ion cobre(I) o cuproso
	Na <sup>+</sup>	Ion sodio		
	K <sup>+</sup>	Ion potasio		
	Cs <sup>+</sup>	Ion cesio		
	Ag <sup>+</sup>	Ion plata		
2+	Mg <sup>2+</sup>	Ion magnesio	Co <sup>2+</sup>	Ion cobalto(II) o cobaltoso
	Ca <sup>2+</sup>	Ion calcio	Cu <sup>2+</sup>	Ion cobre(II) o cúprico
	Sr <sup>2+</sup>	Ion estroncio	Fe <sup>2+</sup>	Ion hierro(II) o ferroso
	Ba <sup>2+</sup>	Ion bario	Mn <sup>2+</sup>	Ion manganeso(II) o manganoso
	Zn <sup>2+</sup>	Ion zinc	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ion mercurio (I) o mercuroso
	Cd <sup>2+</sup>	Ion cadmio	Hg <sup>2+</sup>	Ion mercurio (II) o mercúrico
			Ni <sup>2+</sup>	Ion níquel(II) o níqueloso
			Pb <sup>2+</sup>	Ion plomo (II) o plumboso
			Sn <sup>2+</sup>	Ion estaño(II) o estanoso
	3+	Al <sup>3+</sup>	Ion aluminio	Cr <sup>3+</sup>
			Fe <sup>3+</sup>	Ion hierro(III) o férrico

En la tabla 2.4 ▲ se muestran los nombres y fórmulas de algunos de los cationes más comunes, y también se incluyen en una tabla de iones comunes que viene en la parte interior de la contraportada del texto. Los iones de la izquierda son los iones monoatómicos cuya carga no cambia; los de la derecha son cationes poliatómicos o bien cationes con carga variable. El ion Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> es inusual en cuanto a que es un ion metálico pero no monoatómico; se llama ion mercurio(I) porque podemos verlo como dos iones Hg<sup>+</sup> fusionados.

## 2. Iones negativos (aniones)

(a) Los aniones monoatómicos (de un átomo) tienen nombres que se forman eliminando la terminación del nombre del elemento y agregando la terminación: **-uro**; en el caso del oxígeno la terminación es **-ido**:



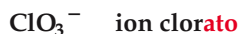
Algunos aniones poliatómicos sencillos tienen también nombres que llevan estas terminaciones:



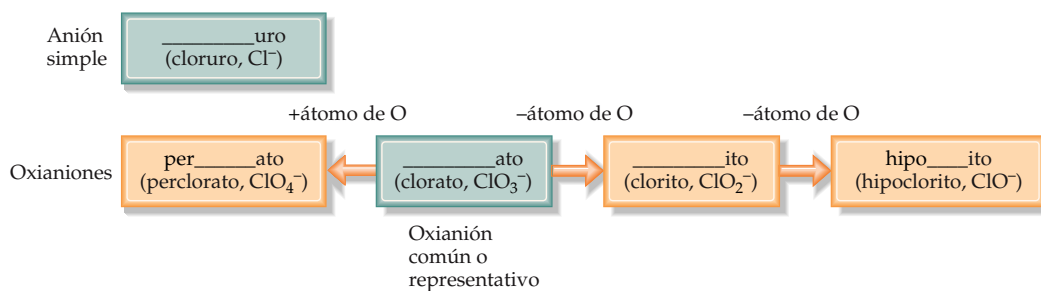
(b) Los aniones poliatómicos (de muchos átomos) que contienen oxígeno tienen nombres que terminan en **-ato** o **-ito**. Estos aniones se llaman **oxianiones**. La terminación **-ato** se emplea para el oxianión más común de un elemento. La terminación **-ito** se usa para un oxianión que tiene la misma carga pero un átomo menos de O:



Se emplean prefijos cuando la serie de oxianiones de un elemento se extiende a cuatro miembros, como es el caso de los halógenos. El prefijo **per-** indica un átomo de O más que el oxianión que termina en **-ato**; el prefijo **hipo-** indica un átomo de O menos que el oxianión que termina en **-ito**:



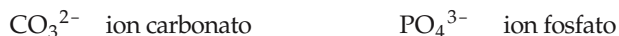
Ejercicios con el CD-ROM  
Nombrar dos series de dos oxianiones, nombrar una serie de cuatro oxianiones  
(Naming Two Series of Two Oxyanions, Naming a Series of Four Oxyanions)



▲ **Figura 2.26** Resumen del procedimiento para designar aniones. La raíz del nombre (como “clor” en el caso del cloro) va en el espacio en blanco.

Si aprendemos las reglas anteriores, sólo necesitaremos conocer el nombre de un oxianión de una serie para deducir los nombres de los otros miembros. Estas reglas se resumen en la figura 2.26 ▲.

- (c) *Los aniones que se obtienen agregando  $H^+$  a un oxianión se designan agregando como prefijo la palabra hidrógeno o dihidrógeno, según resulte apropiado:*



Observe que cada  $H^+$  reduce la carga negativa del anión original en 1. Un método antiguo para designar algunos de estos iones utiliza el prefijo *bi-*. Así, el ion  $HCO_3^-$  comúnmente se llama ion bicarbonato, y  $HSO_4^-$  a veces se llama ion bisulfato.

Los nombres y fórmulas de los aniones comunes se dan en la tabla 2.5 ▼ y en la parte interior de la contraportada del libro. Aquellos cuyo nombre termina en *-uro* o *-ido* están en la porción izquierda de la tabla, y a la derecha se muestran aquellos cuyo nombre termina en *-ato*. Las fórmulas de los iones cuyo nombre termina con *-ito* se pueden deducir de los que terminan con *-ato* quitando un átomo de O. Advierta la posición de los iones monoatómicos en la tabla periódica. Los del grupo 7A siempre tienen carga  $1^-$  ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ), mientras que los del grupo 6A tienen carga  $2^-$  ( $O^{2-}$  y  $S^{2-}$ ).

TABLA 2.5 Aniones comunes				
Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1-	$H^-$	Ion hidruro	$C_2H_3O_2^-$	Ion acetato
	$F^-$	Ion fluoruro	$ClO_3^-$	Ion clorato
	$Cl^-$	Ion cloruro	$ClO_4^-$	Ion perclorato
	$Br^-$	Ion bromuro	$NO_3^-$	Ion nitrato
	$I^-$	Ion yoduro	$MnO_4^-$	Ion permanganato
	$CN^-$	Ion cianuro		
	$OH^-$	Ion hidróxido		
2-	$O^{2-}$	Ion óxido	$CO_3^{2-}$	Ion carbonato
	$O_2^{2-}$	Ion peróxido	$CrO_4^{2-}$	Ion cromato
	$S^{2-}$	Ion sulfuro	$Cr_2O_7^{2-}$	Ion dicromato
			$SO_4^{2-}$	Ion sulfato
3-	$N^{3-}$	Ion nitruro	$PO_4^{3-}$	Ion fosfato



Ejercicios con el CD-ROM  
Nombrando a los iones  
poliatómicos  
(Naming Polyatomic Ions)

**EJERCICIO TIPO 2.11**

La fórmula del ion selenato es  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Escriba la fórmula del ion selenito.

**Solución** La terminación *-ito* indica un oxianión con la misma carga pero un átomo de O menos que el oxianión correspondiente que termina en *-ato*. Por tanto, el ion selenito tiene la misma carga pero un oxígeno menos que el ion selenato:  $\text{SeO}_3^{2-}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La fórmula del ion bromato es  $\text{BrO}_3^-$ . Escriba la fórmula del ion hipobromito.

**Respuesta:**  $\text{BrO}^-$

**3. Compuestos iónicos**

Los nombres de los compuestos iónicos consisten del nombre del anión seguido de la palabra "de" y el nombre del catión:

$\text{CaCl}_2$	cloruro de calcio
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	nitrato de aluminio
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	perclorato de cobre(II) (o perclorato cúprico)

En las fórmulas químicas del nitrato de aluminio y el perclorato de cobre(II) se usan paréntesis seguidos del subíndice apropiado porque el compuesto contiene dos o más iones poliatómicos.



Ejercicios con el CD-ROM  
Nombrando compuestos iónicos  
(Naming Ionic Compounds)

**EJERCICIO TIPO 2.12**

Dé nombre a los siguientes compuestos: (a)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; (b)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; (c)  $\text{FeCl}_3$ .

**Solución** Todos estos compuestos son iónicos y se nombran siguiendo las reglas que ya estudiamos. Al designar compuestos iónicos, es importante distinguir los iones poliatómicos y también determinar la carga de los cationes cuando ésta puede variar. (a) El catión en este compuesto es  $\text{K}^+$ , y el anión es  $\text{SO}_4^{2-}$ . (Si pensó que el compuesto contenía iones  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{O}^{2-}$ , es que no reconoció al ion sulfato poliatómico.) Si juntamos los nombres de los iones tendremos el nombre del compuesto, sulfato de potasio. (b) En este caso el compuesto está formado por iones  $\text{Ba}^{2+}$  y iones  $\text{OH}^-$ .  $\text{Ba}^{2+}$  es el ion bario y  $\text{OH}^-$  es el ion hidróxido; por tanto, el compuesto se llama hidróxido de bario. (c) Es preciso determinar la carga del Fe en este compuesto porque la carga del hierro puede variar. Dado que el compuesto contiene tres iones  $\text{Cl}^-$ , el catión debe ser  $\text{Fe}^{3+}$ , o sea, el ion hierro(III) o férrico. El ion  $\text{Cl}^-$  se llama ion cloruro. Así pues, el compuesto es cloruro de hierro(III) o cloruro férrico.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Dé nombre a los siguientes compuestos: (a)  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

**Respuestas:** (a) bromuro de amonio; (b) óxido de cromo(III); (c) nitrato de cobalto(II).

**EJERCICIO TIPO 2.13**

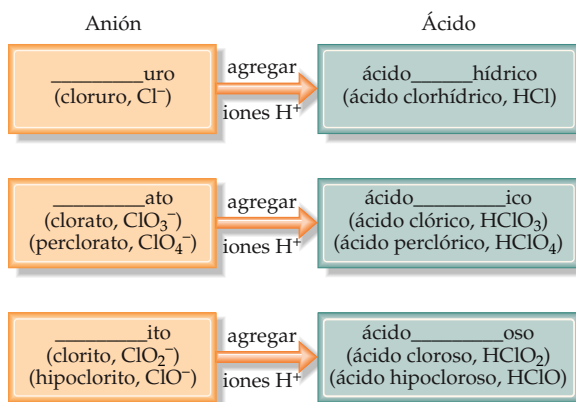
Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: (a) sulfuro de potasio; (b) hidrógeno carbonato de calcio; (c) perclorato de níquel(II).

**Solución** Para deducir la fórmula química de un compuesto iónico a partir de su nombre es necesario conocer las cargas de los iones, que determinan los subíndices. (a) El ion potasio es  $\text{K}^+$  y el ion sulfuro es  $\text{S}^{2-}$ . Puesto que los compuestos iónicos son eléctricamente neutros, se requieren dos iones  $\text{K}^+$  para equilibrar la carga de un ion  $\text{S}^{2-}$ , así que la fórmula empírica del compuesto es  $\text{K}_2\text{S}$ . (b) El ion calcio es  $\text{Ca}^{2+}$ . El ion carbonato es  $\text{CO}_3^{2-}$ , así que el ion hidrógeno carbonato es  $\text{HCO}_3^-$ . Se requieren dos iones  $\text{HCO}_3^-$  para equilibrar la carga positiva del  $\text{Ca}^{2+}$ , lo que da  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . (c) El ion níquel(II) es  $\text{Ni}^{2+}$ . El ion perclorato es  $\text{ClO}_4^-$ . Se necesitan dos iones  $\text{ClO}_4^-$  para equilibrar la carga de un ion  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que da  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la fórmula química de (a) sulfato de magnesio; (b) sulfuro de plata; (c) nitrato de plomo(II).

**Respuestas:** (a)  $\text{MgSO}_4$ ; (b)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$



◀ **Figura 2.27** Resumen de la relación entre los nombres de los aniones y de los ácidos. Los prefijos *per-* e *hipo-* se conservan al pasar del anión al ácido.

## Nombres y fórmulas de ácidos

Los ácidos son una clase importante de compuestos que contienen hidrógeno y se designan con un método especial. Por ahora, definiremos un *ácido* como una sustancia cuyas moléculas producen iones hidrógeno ( $H^+$ ) cuando se disuelve en agua. Cuando nos encontremos con la fórmula química de un ácido en esta etapa del curso, la escribiremos con el H como primer elemento, por ejemplo, HCl y  $H_2SO_4$ .

Podemos considerar que un ácido se compone de un anión unido a suficientes iones  $H^+$  como para neutralizar totalmente o equilibrar la carga del anión. Así pues, el ion  $SO_4^{2-}$  requiere dos iones  $H^+$  para formar  $H_2SO_4$ . El nombre del ácido se deriva del nombre de su anión, como se resume en la figura 2.27 ▲.

1. *Ácidos basados en aniones cuyo nombre termina en -uro.* Los aniones cuyo nombre termina en *-uro* están asociados a ácidos cuyo nombre termina con *-hídrico*, como en los siguientes ejemplos:

Anión	Ácido correspondiente
$Cl^-$ (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
$S^{2-}$ (sulfuro)	$H_2S$ (ácido sulfhídrico)

2. *Ácidos basados en aniones cuyo nombre termina en -ato o -ito.* Los aniones cuyos nombres terminan en *-ato* están asociados a ácidos cuyo nombre termina en *-ico*, en tanto que los aniones cuyo nombre termina en *-ito* están asociados a ácidos cuyo nombre termina en *-oso*. Los prefijos del nombre del anión se conservan en el nombre del ácido. Ilustramos estas reglas con los oxiácidos del cloro:

Anión	Ácido correspondiente
$ClO_4^-$ (perclorato)	$HClO_4$ (ácido perclórico)
$ClO_3^-$ (clorato)	$HClO_3$ (ácido clórico)
$ClO_2^-$ (clorito)	$HClO_2$ (ácido cloroso)
$ClO^-$ (hipoclorito)	$HClO$ (ácido hipocloroso)

### EJERCICIO TIPO 2.14

Dé nombre a los siguientes ácidos (a) HCN; (b)  $HNO_3$ ; (c)  $H_2SO_4$ ; (d)  $H_2SO_3$ .

**Solución** (a) El anión del que se deriva este ácido es  $CN^-$ , el ion cianuro. Puesto que este anión tiene la terminación *-uro*, el ácido tendrá la terminación *-hídrico*: ácido cianhídrico. Sólo llamamos ácido cianhídrico a las soluciones de HCN en agua; el compuesto puro, que es gaseoso en condiciones normales, se llama cianuro de hidrógeno. Tanto el ácido cianhídrico como el cianuro de hidrógeno son *extremadamente* tóxicos. (b)  $NO_3^-$  es el ion nitrato, así que  $HNO_3$  se llama

ácido nítrico (la terminación *-ato* del anión se sustituye por la terminación *-ico* al designar el ácido). (c)  $\text{SO}_4^{2-}$  es el ion sulfato, así que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se llama ácido sulfúrico. (d)  $\text{SO}_3^{2-}$  es el ion sulfito, así que  $\text{H}_2\text{SO}_3$  se llama ácido sulfuroso (la terminación *-ito* del anión se sustituye por la terminación *-oso*).

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba las fórmulas químicas del (a) ácido bromhídrico; (b) ácido carbónico.

Respuestas: (a) HBr; (b)  $\text{H}_2\text{CO}_3$

### Nombres y fórmulas de compuestos moleculares binarios

Los procedimientos que se siguen para dar nombre a los compuestos moleculares *binarios* (formados por dos elementos) son similares a los que se emplean para nombrar compuestos iónicos:

1. Por lo general se escribe primero el nombre del elemento que está más a la derecha en la tabla periódica. Una excepción a esta regla es el caso de los compuestos que contienen oxígeno. El  $\text{O}_2$  se escribe siempre al último excepto cuando se combina con el flúor.
2. Si ambos elementos están en el mismo grupo de la tabla periódica, se nombra primero el que está más arriba.
3. Se añade la terminación *-uro* (*-ido* en el caso del oxígeno) al primer elemento y se inserta la partícula "de" entre los nombres de los dos elementos.
4. Se usan prefijos griegos (Tabla 2.6 ◀) para indicar el número de átomos de cada elemento. Nunca se usa el prefijo *mono-* con el segundo elemento. Si el prefijo termina en *a* u *o* y el nombre del anión comienza con vocal (como en óxido), por lo regular se omite la *a* u *o*.

Los ejemplos siguientes ilustran estas reglas:

$\text{Cl}_2\text{O}$  monóxido de dicloro       $\text{NF}_3$  trifluoruro de nitrógeno

$\text{N}_2\text{O}_4$  tetróxido de dinitrógeno       $\text{P}_4\text{S}_{10}$  deca sulfuro de tetrafósforo

Es importante darse cuenta de que no podemos predecir las fórmulas de la mayor parte de las sustancias moleculares de la misma forma como predecimos las de los compuestos iónicos. Es por ello que las nombramos usando prefijos que indican específicamente su composición. Los compuestos que contienen hidrógeno y otro elemento son una excepción importante, ya que pueden tratarse como si contuvieran iones  $\text{H}^+$ . Así, HCl es cloruro de hidrógeno (éste es el nombre que se da al compuesto puro; las soluciones de HCl en agua se llaman ácido clorhídrico). De forma similar,  $\text{H}_2\text{S}$  es sulfuro de hidrógeno.

#### EJERCICIO TIPO 2.15

Dé nombre a los siguientes compuestos: (a)  $\text{SO}_2$ ; (b)  $\text{PCl}_5$ ; (c)  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

**Solución** Los compuestos están formados exclusivamente por no metales, así que lo más probable es que sean moleculares, no iónicos. Empleando los prefijos de la tabla 2.6, tenemos (a) dióxido de azufre, (b) pentacloruro de fósforo y (c) trióxido de dinitrógeno.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la fórmula química de (a) tetrabromuro de silicio; (b) dicloruro de diazufre.

Respuestas: (a)  $\text{SiBr}_4$ ; (b)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$

**TABLA 2.6** Prefijos empleados para nombrar compuestos binarios formados entre no metales

Prefijo	Significado
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

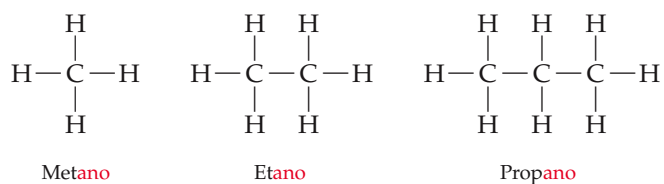
## 2.9 Algunos compuestos orgánicos simples

El estudio de los compuestos de carbono se llama **química orgánica**. Los compuestos que contienen carbono e hidrógeno, muchas veces en combinación con oxígeno, nitrógeno u otros elementos, se llaman *compuestos orgánicos*. Examinaremos los compuestos orgánicos y la química orgánica con cierto detalle en el capítulo 25.

Además, veremos varios compuestos orgánicos a lo largo del texto; muchos de ellos tienen aplicaciones prácticas o son importantes para la química de los sistemas biológicos. Aquí presentaremos una introducción muy breve a algunos de los compuestos orgánicos más simples, para que el lector tenga una idea de las fórmulas y los nombres de estas moléculas.

## Alcanos

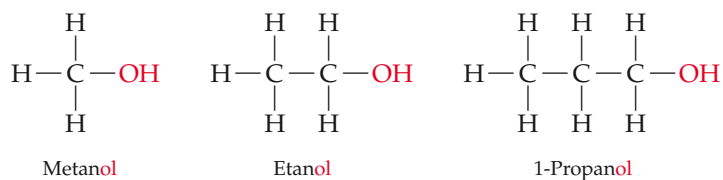
Los compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno se llaman **hidrocarburos**. En la estructura más sencilla de los hidrocarburos, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. Estos compuestos se llaman **alcanos**. Los tres alcanos más simples, que contienen uno, dos y tres átomos de carbono, respectivamente, son metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Las fórmulas estructurales de estos tres alcanos son:



El nombre de todos los alcanos termina en *-ano*. Se pueden hacer alcanos más largos añadiendo más átomos de carbono al “esqueleto” de la molécula. En el caso de alcanos con cinco o más átomos de carbono, los nombres se derivan de prefijos como los de la tabla 2.6. Por ejemplo, un alcano con ocho átomos de carbono se llama *octano* ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), donde el prefijo *octa-*, que significa ocho, se combina con la terminación *-ano* de los alcanos. La gasolina consiste primordialmente de octanos, como veremos en el capítulo 25.

## Algunos derivados de los alcanos

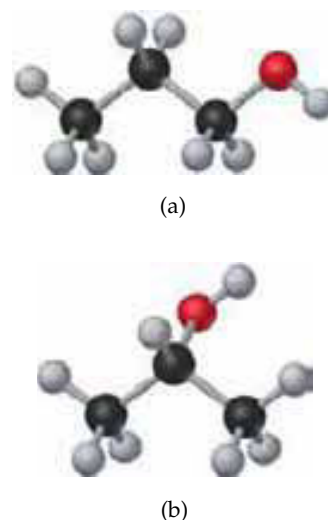
Se obtienen otras clases de compuestos orgánicos cuando los átomos de hidrógeno de los alcanos se sustituyen por *grupos funcionales*, que son grupos específicos de átomos. Los **alcoholes**, por ejemplo, se obtienen sustituyendo un átomo de H de un alcano por un grupo  $-\text{OH}$ . El nombre del alcohol se deriva del nombre del alcano añadiéndole la terminación *-ol*:



Las propiedades de los alcoholes son muy diferentes de las de los alcanos de los que se obtienen. Por ejemplo, el metano, etano y propano son gases incoloros en condiciones normales, mientras que el metanol, etanol y propanol son líquidos incoloros. En el capítulo 11 veremos las causas de tales diferencias en las propiedades.

El prefijo “1” en el nombre del 1-propanol indica que la sustitución de un H por un OH tuvo lugar en uno de los átomos de carbono “extremos”, no en el de “en medio”; se obtiene un compuesto distinto llamado 2-propanol (también llamado alcohol isopropílico) si el grupo funcional OH se une al átomo de carbono de en medio. En la figura 2.28 se presentan modelos de varillas y bolas del 1-propanol y el 2-propanol. Como veremos en el capítulo 25, la nomenclatura de los compuestos orgánicos permite definir sin ambigüedad qué átomos están unidos entre sí.

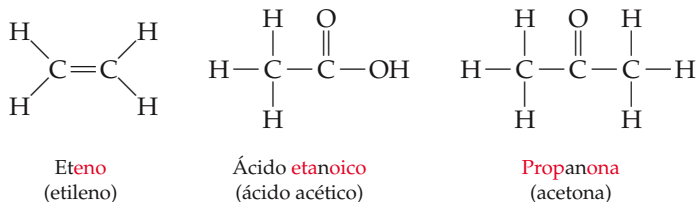
Buena parte de la riqueza de la química orgánica se debe a que compuestos con largas cadenas de enlaces carbono-carbono están presentes en la naturaleza o se pueden sintetizar. La serie de alcanos y alcoholes que comienza con el metano, etano y propano se puede extender indefinidamente (al menos en teoría). Las propiedades



▲ **Figura 2.28** Modelos de varillas y bolas de las dos formas de propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ): (a) 1-propanol, en el que el grupo OH está unido a uno de los átomos de carbono de los extremos, y (b) 2-propanol, en el que el grupo OH está unido al átomo de carbono de en medio.

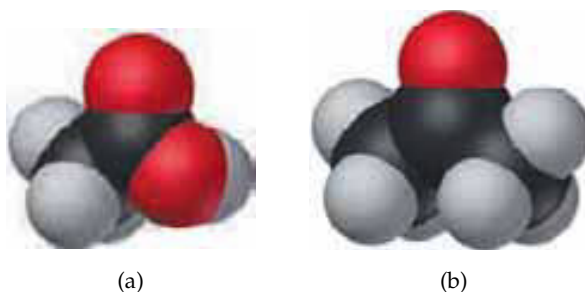
de los alcanos y alcoholes cambian conforme las cadenas se alargan. Los octanos, que son alcanos con ocho átomos de carbono, son líquidos en condiciones normales. Si la serie de los alcanos se extiende a decenas de miles de átomos de carbono, obtenemos el *polietileno*, una sustancia sólida que se emplea para hacer miles de productos de plástico, como bolsas, recipientes para alimentos y equipo de laboratorio. El polietileno es un ejemplo de *polímero*: una sustancia que se forma juntando miles de moléculas más pequeñas. Veremos los polímeros con lujo de detalles en el capítulo 12.

En todos los compuestos de los que hemos hablado hasta aquí, los átomos de carbono de la fórmula estructural están unidos a otros cuatro átomos con una sola línea; en capítulos posteriores veremos que esa línea representa un *enlace sencillo* entre el átomo de carbono y el otro átomo. Sin embargo, el carbono también puede formar *múltiples enlaces* consigo mismo y con otros átomos, como el oxígeno y el nitrógeno. Los múltiples enlaces alteran considerablemente las propiedades de las moléculas orgánicas y son uno de los principales motivos por los que muchos de ustedes llevarán un curso de un año dedicado totalmente a la química orgánica. A continuación se muestran algunas sustancias orgánicas comunes que contienen dobles enlaces con el carbono. En cada caso, hemos dado el nombre correcto del compuesto, que se deriva del prefijo de un alcano, y el nombre “común” con el que el lector probablemente conoce la sustancia:



El etileno es un *hidrocarburo insaturado*, o sea, un compuesto con un múltiple enlace carbono-carbono. El doble enlace carbono-carbono hace que el etileno sea mucho más reactivo que los alcanos. El ácido acético es un *ácido carboxílico*; es el componente característico del vinagre. La acetona es una *cetona*; es un disolvente orgánico común que se usa en los hogares como removedor de lacas y de barniz de uñas. En la figura 2.29 ▼ se muestran modelos espaciales del ácido acético y la acetona. Encontraremos otras moléculas orgánicas a lo largo del texto, y conviene tomar nota del número de átomos de carbono involucrados y los tipos de otros átomos a los que está unido el carbono. Como ya señalamos, trataremos más a fondo la química orgánica en el capítulo 25.

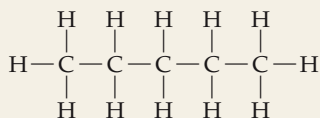
► **Figura 2.29** Modelos espaciales ocupado de (a) el ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) y (b) la acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).



#### EJERCICIO TIPO 2.16

Considere el alcano llamado *pentano*. (a) Suponiendo que los átomos de carbono están en línea recta, escriba la fórmula estructural del pentano. (b) ¿Qué fórmula molecular tiene el pentano?

**Solución (a)** Los alcanos contienen exclusivamente carbono e hidrógeno, y cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. El nombre pentano contiene el prefijo *penta-*, que significa cinco (Tabla 2.6), así que podemos suponer que el pentano contiene cinco átomos de carbono unidos en cadena. Si añadimos suficientes átomos de hidrógeno para que cada átomo de carbono tenga cuatro enlaces, obtendremos la fórmula estructural siguiente:



Esta forma de pentano suele designarse como *n*-pentano, donde la *n* significa “normal”, porque los cinco átomos de carbono forman una línea recta en la fórmula estructural.

**(b)** Una vez escrita la fórmula estructural, podremos determinar la fórmula molecular contando los átomos presentes. Así, el *n*-pentano tiene la fórmula  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El butano es el alcano con cuatro átomos de carbono. **(a)** ¿Qué fórmula molecular tiene el butano? **(b)** ¿Cómo se llamaría y qué fórmula molecular tendría un alcohol derivado del butano?

**Respuestas:** **(a)**  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; **(b)** butanol,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

## Resumen y términos clave

**Secciones 2.1 y 2.2** Los **átomos** son los bloques de construcción básicos de la materia; son las unidades más pequeñas de un elemento que se pueden combinar con otros elementos. Los átomos se componen de partículas todavía más pequeñas, llamadas **partículas subatómicas**. Algunas de esas partículas subatómicas tienen carga y siguen el comportamiento acostumbrado de las partículas con carga: las partículas con cargas iguales se repelen, y las que tienen carga distinta se atraen. Vimos algunos de los importantes experimentos que condujeron al descubrimiento y caracterización de las partículas subatómicas. Los experimentos de Thomson sobre el comportamiento de los **rayos catódicos** en campos magnéticos y eléctricos dieron pie al descubrimiento del electrón e hicieron posible medir la relación entre su carga y su masa; el experimento de la gota de aceite de Millikan permitió determinar la masa del electrón; el descubrimiento de la **radioactividad** (la emisión espontánea de radiación por átomos), logrado por Becquerel, fue una prueba adicional de que el átomo tiene una subestructura; los estudios de Rutherford sobre la forma como laminillas metálicas delgadas dispersan partículas  $\alpha$  demostraron que el átomo tiene un **núcleo** denso con carga positiva.

**Sección 2.3** Los átomos tienen un núcleo que contiene **protones** y **neutrones**; los **electrones** se mueven en el espacio que rodea al núcleo. La magnitud de la carga del electrón,  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ , se denomina **carga electrónica**. Las cargas de las partículas suelen representarse como múltiplos de esta carga; así, un electrón tiene carga  $1-$ , y un protón, carga  $1+$ . Las masas de los átomos por lo regular se expresan en términos de una unidad muy pequeña llamada **unidad de masa atómica** ( $1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$ ). Las dimensiones de los átomos a menudo se expresan en unidades de **angstroms** ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

Los elementos pueden clasificarse por **número atómico**, el número de protones que hay en el núcleo de un átomo. Todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo **número atómico**. El **número de masa** de un átomo es la suma de los números de protones y de neutrones. Los átomos del mismo elemento que difieren en su número de masa se denominan **isótopos**. Un átomo de un isótopo específico se llama **núclido**.

**Sección 2.4** La escala de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma al átomo de  $^{12}\text{C}$ . El **peso atómico** (masa atómica media) de un elemento se puede calcular a partir de las abundancias relativas y masas de los isótopos de ese elemento. El **espectrómetro de masas** ofrece la forma más directa y exacta de determinar experimentalmente pesos atómicos (y moleculares).

**Sección 2.5** La **tabla periódica** es una organización de los elementos en orden de número atómico creciente. Los elementos con propiedades similares se colocan en columnas verticales. Los elementos de una columna forman un **grupo** periódico. Los **elementos metálicos**, que comprenden la mayor parte de los elementos, dominan el lado izquierdo y la parte media de la tabla; los **elementos no metálicos** se encuentran en la parte superior derecha. Varios de los elementos adyacentes a la línea que separa los metales de los no metales son los llamados **metaloides**.

**Sección 2.6** Los átomos pueden combinarse para formar **moléculas**. Los compuestos formados por moléculas (**compuestos moleculares**) por lo regular sólo contienen elementos no metálicos. Las moléculas que contienen dos átomos se llaman **moléculas diatómicas**. La composición de una sustancia está dada por su **fórmula química**. Una sustancia molecular se puede representar con su **fórmula empírica**, que da las proporciones relativas de los átomos de cada clase, pero es más



común representarla con su **fórmula molecular**, que indica los números reales de cada tipo de átomo en una molécula. Las **fórmulas estructurales** muestran el orden en que se conectan los átomos de una molécula. Es común utilizar modelos de bolas y varillas y modelos espaciales para representar a las moléculas.

**Sección 2.7** Los átomos pueden ganar o perder electrones, formando así partículas cargadas llamadas iones. Los metales tienden a perder electrones, para convertirse en iones con carga positiva (**cationes**), y los no metales tienden a ganar electrones para formar iones con carga negativa (**aniones**). Puesto que los **compuestos iónicos** son eléctricamente neutros y contienen tanto cationes como aniones, por lo regular contienen elementos tanto metálicos como no metálicos. Los átomos que se unen entre sí, como en una molécula, pero tienen una carga neta se llaman **iones poliatómicos**. Las fórmulas químicas que se emplean para los compuestos iónicos son fórmulas empíricas, las cuales se pueden escribir fácilmente si se conocen las cargas de los iones. La carga positiva total de los cationes de un compuesto iónico es igual a la carga negativa total de los aniones.

**Sección 2.8** El conjunto de reglas que se siguen para dar nombre a los compuestos químicos se llama **nomenclatura química**. Estudiamos las reglas sistemáticas para dar nom-

bre a tres clases de sustancias inorgánicas: compuestos iónicos, ácidos y compuestos moleculares binarios. Al designar un compuesto iónico, se nombra primero el anión y después el catión. Los cationes formados a partir de átomos metálicos tienen el mismo nombre que el metal. Si el metal puede formar cationes con diferente carga, la carga se indica con números romanos. Los aniones monoatómicos tienen nombres que terminan en *-uro* (*-ido* en el caso del oxígeno). Los iones poliatómicos que contienen oxígeno y otro elemento (**oxianiones**) tienen nombres que terminan en *-ato* o *-ito*.

**Sección 2.9** La **química orgánica** es el estudio de los compuestos que contienen carbono. La clase más sencilla de moléculas orgánicas es la de los **hidrocarburos**, que sólo contienen carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos en los que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos se llaman **alcanos**. El nombre de los alcanos termina en *-ano*; el metano y el etano son ejemplos. Se forman otros compuestos orgánicos cuando un átomo de H de un hidrocarburo se sustituye por un grupo funcional. Un **alcohol**, por ejemplo, es un compuesto en el que un átomo de H de un hidrocarburo se ha sustituido por un grupo funcional OH. El nombre de los alcoholes termina en *-ol*, como en metanol y etanol. Otras moléculas orgánicas presentan múltiples enlaces entre un átomo de carbono y otros átomos.

## Ejercicios

### Teoría atómica y el descubrimiento de la estructura atómica

- ¿Cómo explica la teoría atómica de Dalton el hecho de que cuando 1.000 g de agua se descompone en sus elementos, se obtiene 0.111 g de hidrógeno y 0.889 g de oxígeno, sea cual sea el origen del agua?
- El sulfuro de hidrógeno se compone de dos elementos: hidrógeno y azufre. En un experimento, 6.500 g de sulfuro de hidrógeno se descompone totalmente en sus elementos. (a) Si en este experimento se obtiene 0.384 g de hidrógeno, cuántos gramos de azufre se deberá obtener? (b) ¿Qué ley fundamental ilustra este experimento? (c) ¿Cómo explica la teoría atómica de Dalton esa ley?
- Un químico observa que 30.82 g de nitrógeno reacciona con 17.60 g, 35.20 g, 70.40 g u 88.00 g de oxígeno para formar cuatro compuestos distintos. (a) Calcule la masa de oxígeno por gramo de nitrógeno en cada uno de esos compuestos. (b) ¿Cómo apoyan la teoría atómica los resultados de la parte (a)?
- En una serie de experimentos, un químico preparó tres compuestos distintos que sólo contienen yodo y flúor, y determinó la masa de cada elemento en cada compuesto:

Compuesto	Masa de yodo (g)	Masa de flúor (g)
1	4.75	3.56
2	7.64	3.43
3	9.41	9.86

- Calcule la masa de flúor por gramo de yodo en cada compuesto. (b) ¿Cómo apoyan la teoría atómica los resultados de la parte (a)?
- Resuma las pruebas en que J. J. Thomson basó su argumento de que los rayos catódicos consisten en partículas con carga negativa.
- Se hace pasar una partícula con carga negativa entre dos placas cargadas eléctricamente, como se ilustra en la figura 2.8. (a) ¿Por qué se flexiona la trayectoria de la partícula cargada? (b) Si se aumenta la carga de las placas, ¿cabría esperar que la flexión aumente, disminuya o permanezca inalterada? (c) Si se aumenta la masa de la partícula sin cambiar su velocidad, ¿cabría esperar que la flexión aumente, disminuya o permanezca inalterada? (d) Una partícula desconocida se introduce en el aparato. Su trayectoria se desvía en la dirección opuesta a la de la partícula con carga negativa, y la magnitud de su desviación es menor. ¿Qué puede concluir acerca de esta partícula desconocida?
- (a) ¿Cuál es el propósito de la fuente de rayos X en el experimento de la gota de aceite de Millikan (Figura 2.5)? (b) Como se muestra en la figura 2.5, la placa con carga positiva está arriba de la placa con carga negativa. ¿Qué efecto cree que tendría invertir la carga de las placas (la negativa arriba de la positiva) sobre la velocidad de las gotitas de aceite que caen? (c) En su serie original de experimentos, Millikan midió la carga de 58 gotas de aceite individuales. ¿Por qué cree que escogió tantas gotas antes de llegar a sus conclusiones finales?

- 2.8 Millikan determinó la carga del electrón estudiando las cargas estáticas en gotitas de aceite que caen en un campo eléctrico. Una estudiante realizó el experimento empleando varias gotas de aceite para sus mediciones y calculó la carga de las gotas. Sus resultados fueron:

Gotita	Carga calculada (C)
A	$1.60 \times 10^{-19}$
B	$3.15 \times 10^{-19}$
C	$4.81 \times 10^{-19}$
D	$6.31 \times 10^{-19}$

(a) ¿Qué importancia tiene el hecho de que las gotas adquirieran diferentes números de cargas? (b) ¿Qué conclusión puede la estudiante obtener de estos datos en lo que se refiere a la carga del electrón? (c) ¿Qué valor (y con cuántas cifras significativas) deberá informar para la carga electrónica?

- 2.9 (a) En la figura 2.8, un campo eléctrico no desvía los rayos  $\gamma$ . ¿Qué podemos concluir acerca de la radiación  $\gamma$  con base en esta observación? (b) ¿Por qué los rayos  $\alpha$  y  $\beta$  se desvían en direcciones opuestas en un campo eléctrico, como se muestra en la figura 2.8?
- 2.10 ¿Por qué el modelo nuclear del átomo de Rutherford es más congruente con los resultados de su experimento de dispersión de partículas  $\alpha$ , que el modelo de “pudding de pasas” de Thomson?

### La visión moderna de la estructura atómica; pesos atómicos

- 2.11 El radio de un átomo de kriptón (Kr) es de aproximadamente 1.9 Å. (a) Exprese esta distancia en nanómetros (nm) y en picómetros (pm). (b) ¿Cuántos átomos de kriptón tendrían que alinearse para abarcar 1.0 cm? (c) Si suponemos que el átomo es una esfera, ¿qué volumen en  $\text{cm}^3$  tiene un solo átomo de Kr?
- 2.12 El diámetro aproximado de un átomo de rodio (Rh) es de  $2.5 \times 10^{-8}$  cm. (a) Exprese el radio de un átomo de rodio en angstroms (Å) y en metros (m). (b) ¿Cuántos átomos de rodio tendrían que alinearse para abarcar una distancia de  $6.0 \mu\text{m}$ ? (c) Si suponemos que el átomo es una esfera, ¿qué volumen en  $\text{cm}^3$  tiene un solo átomo de Rh?
- 2.13 Conteste estas preguntas sin consultar la tabla 2.1: (a) ¿Qué partículas subatómicas principales constituyen el átomo? (b) ¿Qué carga, en unidades de carga electrónica, tiene cada una de las partículas? (c) ¿Cuál de las partículas tiene mayor masa? ¿Cuál tiene la menor masa?
- 2.14 Determine si son ciertas o falsas estas afirmaciones; si alguna es falsa, corríjala de modo que sea verdad: (a) el núcleo tiene la mayor parte de la masa y ocupa la mayor parte del volumen de un átomo; (b) todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número de protones; (c) el número de electrones de un átomo es igual al número de neutrones de ese átomo; (d) los protones del núcleo del átomo de helio se mantienen unidos por una fuerza llamada fuerza nuclear fuerte.
- 2.15 ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en los siguientes átomos (a)  $^{28}\text{Si}$ ; (b)  $^{60}\text{Ni}$ ; (c)  $^{85}\text{Rb}$ ; (d)  $^{128}\text{Xe}$ ; (e)  $^{195}\text{Pt}$ ; (f)  $^{238}\text{U}$ ?
- 2.16 Todos los núclidos siguientes se emplean en medicina. Indique el número de protones y neutrones que tiene cada núclido: (a) fósforo 32; (b) cromo 51; (c) cobalto 60; (d) tecnecio 99; (e) yodo 131; (f) talio 201.
- 2.17 Llene los huecos de la siguiente tabla, suponiendo que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	$^{52}\text{Cr}$			
Protones		33		77
Neutrones		42	20	
Electrones			20	86
Núm. masa				222 193

- 2.18 Llene los huecos de la siguiente tabla, suponiendo que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	$^{121}\text{Sb}$			
Protones		38		94
Neutrones		50	108	
Electrones			74	57
Núm. masa				139 239

- 2.19 Escriba el símbolo correcto, con subíndice y superíndice, de cada uno de los siguientes (use la lista de elementos del interior de la portada si es necesario): (a) el núclido de hafnio que contiene 107 neutrones; (b) el isótopo de argón con número de masa 40; (c) una partícula  $\alpha$ ; (d) el isótopo de indio con número de masa 115; (e) el núclido de silicio que tiene el mismo número de protones y de neutrones.
- 2.20 Una forma de estudiar la evolución de la Tierra como planeta es midiendo las cantidades de ciertos núclidos en las rocas. Una cantidad que se ha medido recientemente es la razón  $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$  en algunos minerales. ¿En qué difieren estos dos núclidos y en qué aspectos son iguales?
- 2.21 (a) ¿Qué isótopo se usa como estándar para establecer la escala atómica de masa? (b) el peso atómico del cloro se informa como 35.5, pero ningún átomo de cloro tiene una masa de 35.5 uma. Explique.
- 2.22 (a) ¿Qué masa en una tiene un átomo de carbono 12? (b) ¿Por qué el peso atómico del carbono se informa como 12.011 en la tabla de elementos y en la tabla periódica en el interior de la portada de este libro?

- 2.23** El plomo elemental (Pb) consta de cuatro isótopos naturales cuyas masas son 203.97302, 205.97444, 206.97587 y 207.97663 uma. Las abundancias relativas de estos cuatro isótopos son 1.4, 24.1, 22.1 y 52.4%, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del plomo.
- 2.24** Sólo hay dos isótopos de cobre en la naturaleza,  $^{63}\text{Cu}$  (masa = 62.9296 uma; abundancia 69.17%) y  $^{65}\text{Cu}$  (masa = 64.9278 uma; abundancia 30.83%). Calcule el peso atómico (masa atómica media) del cobre.
- 2.25** (a) ¿Qué relación fundamental tiene la espectrometría de masas con los experimentos del tubo de rayos catódicos de Thomson (Figura 2.4)? (b) ¿Cómo se rotulan los ejes de un espectro de masas? (c) Para poder medir el espectro de masas de un átomo, éste debe ganar o perder primero uno o más electrones. ¿Por qué?
- 2.26** (a) Uno de los componentes del espectrómetro de masas de la Figura 2.13 es un imán. ¿De qué sirve el imán? (b) El peso atómico del Cl es de 35.5 uma; sin embargo, el espectro de masas del Cl (Figura 2.14) no muestra un pico en esa masa. Explique eso. (c) Un espectro de masas de átomos de fósforo (P) muestra únicamente un pico en la masa 31. ¿Qué puede concluir con base en esta observación?

- 2.27** El magnesio natural tiene las abundancias isotópicas siguientes:

Isótopo	Abundancia	Masa
$^{24}\text{Mg}$	78.99%	23.98504
$^{25}\text{Mg}$	10.00%	24.98584
$^{26}\text{Mg}$	11.01%	25.98259

- (a) Calcule la masa atómica promedio del Mg. (b) Grafique el espectro de masas del Mg.
- 2.28** Es más común aplicar la espectrometría de masas a moléculas que a átomos. En el capítulo 3 veremos que el *peso molecular* de una molécula es la suma de los pesos atómicos de los átomos que la componen. Se obtiene el espectro de masas del  $\text{H}_2$  en condiciones tales que no se descompone en átomos de H. Los dos isótopos naturales del hidrógeno son  $^1\text{H}$  (masa = 1.00783 uma; abundancia 99.9885%) y  $^2\text{H}$  (masa = 2.01410 uma; abundancia 0.0115%). (a) ¿Cuántos picos tendrá el espectro de masas? (b) Cite las masas atómicas relativas de cada uno de esos picos. (c) ¿Cuál pico será más grande, y cuál será el más pequeño?

### La tabla periódica; moléculas y iones

- 2.29** Para cada uno de los elementos siguientes, escriba su símbolo químico, localícelo en la tabla periódica, e indique si es un metal, un metaloide o un no metal: (a) plata; (b) helio; (c) fósforo; (d) cadmio; (e) calcio; (f) bromo; (g) arsénico.
- 2.30** Localice cada uno de los siguientes elementos en la tabla periódica; indique si es un metal, un metaloide o un no metal; y dé el nombre del elemento: (a) Li; (b) Sc; (c) Ge; (d) Yb; (e) Mn; (f) Au; (g) Te.
- 2.31** Para cada uno de los elementos siguientes, escriba su símbolo químico, determine el nombre del grupo al que pertenece (Tabla 2.3) e indique si se trata de un metal, un metaloide o un no metal: (a) potasio; (b) yodo; (c) magnesio; (d) argón; (e) azufre.
- 2.32** Los elementos del grupo 4A exhiben un cambio interesante en sus propiedades conforme aumenta el periodo. Dé el nombre y el símbolo químico de cada elemento del grupo, e indique si es un no metal, un metaloide o un metal.
- 2.33** ¿Qué sabemos acerca de un compuesto si conocemos la fórmula empírica? ¿Qué información adicional proporciona la fórmula molecular? ¿La fórmula estructural? Explique en cada caso.
- 2.34** Dos compuestos tienen la misma fórmula empírica. Una sustancia es gaseosa; la otra, un líquido viscoso. ¿Cómo es posible que dos sustancias con la misma fórmula empírica tengan propiedades tan distintas?
- 2.35** Determine las fórmulas molecular y empírica de lo siguiente: (a) el disolvente orgánico *benceno*, que tiene seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno. (b) El compuesto *tetracloruro de silicio*, que tiene un átomo de silicio y cuatro átomos de cloro y se usa en la fabricación de chips para computadora.

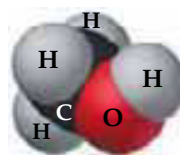
- 2.36** Escriba las fórmulas molecular y empírica de lo siguiente: (a) la sustancia reactiva *diborano*, que tiene dos átomos de boro y seis de hidrógeno; (b) el azúcar llamada *glucosa*, que tiene seis átomos de carbono, doce de hidrógeno y seis de oxígeno.
- 2.37** ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en cada uno de los siguientes: (a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; (b)  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; (c)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ?
- 2.38** ¿Cuántos de los átomos que se indican están representados en cada fórmula química? (a) átomos de carbono en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ ; (b) átomos de oxígeno en  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ; (c) átomos de hidrógeno en  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .
- 2.39** Escriba las fórmulas molecular y estructural de los compuestos que se representan con los modelos moleculares siguientes:



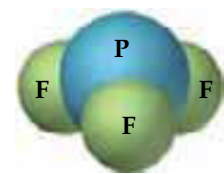
(a)



(b)

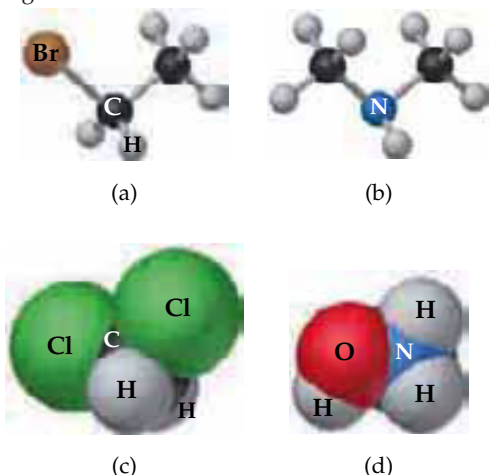


(c)



(d)

- 2.40 Escriba las fórmulas molecular y estructural de los compuestos que se representan con los modelos moleculares siguientes:



- 2.41 Escriba la fórmula empírica correspondiente a cada una de estas fórmulas moleculares: (a)  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ; (b)  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ; (c)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ; (d)  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ; (e)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; (f)  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$
- 2.42 En la lista siguiente, encuentre los grupos de compuestos que tienen la misma fórmula empírica:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

- 2.43 Cada uno de los elementos siguientes puede formar un ion en reacciones químicas. Consultando la tabla periódica, prediga la carga del ion más estable de cada uno: (a) Al; (b) Ca; (c) S; (d) I; (e) Cs.
- 2.44 Empleando la tabla periódica, prediga las cargas de los iones de los siguientes elementos: (a) Sc; (b) Sr; (c) P; (d) K; (e) F.
- 2.45 Con la tabla periódica como guía, prediga la fórmula y el nombre del compuesto formado por los elementos siguientes: (a) Ga y F; (b) Li y H; (c) Al e I; (d) K y S.
- 2.46 La carga más común asociada a la plata en sus compuestos es  $1+$ . Indique las fórmulas empíricas que habría esperar para los compuestos formados por Ag y (a) yodo; (b) azufre; (c) flúor.
- 2.47 Prediga la fórmula empírica del compuesto iónico formado por (a)  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Br}^-$ ; (b)  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ ; (c)  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ; (d)  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (e)  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- 2.48 Prediga la fórmula empírica de los compuestos formados por los pares de iones siguientes: (a)  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (b)  $\text{Cu}^+$  y  $\text{S}^{2-}$ ; (c)  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{F}^-$ ; (d)  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ; (e)  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- 2.49 Prediga si cada uno de los compuestos siguientes es molecular o iónico: (a)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (c)  $\text{LiNO}_3$ ; (d)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ; (e)  $\text{CsBr}$ ; (f)  $\text{NOCl}$ ; (g)  $\text{NF}_3$ ; (h)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
- 2.50 ¿Cuáles de los siguientes son iónicos y cuáles moleculares? (a)  $\text{PF}_5$ ; (b)  $\text{NaI}$ ; (c)  $\text{SCL}_2$ ; (d)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; (e)  $\text{FeCl}_3$ ; (f)  $\text{LaP}$ ; (g)  $\text{CoCO}_3$ ; (h)  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

### Nomenclatura de compuestos inorgánicos; moléculas orgánicas

- 2.51 Escriba la fórmula química de (a) ion clorito; (b) ion cloruro; (c) ion clorato; (d) ion perclorato; (e) ion hipoclorito.
- 2.52 El selenio, un elemento requerido en la nutrición en cantidades traza, forma compuestos análogos a los del azufre. Nombre estos iones: (a)  $\text{SeO}_4^{2-}$ ; (b)  $\text{Se}^{2-}$ ; (c)  $\text{HSe}^-$ ; (d)  $\text{HSeO}_3^-$ .
- 2.53 Dé los nombres de los compuestos iónicos siguientes: (a)  $\text{AlF}_3$ ; (b)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; (c)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; (d)  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ; (e)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ; (f)  $\text{Hg}_2\text{S}$ ; (g)  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; (h)  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ; (i)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; (j)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- 2.54 Nombre los siguientes compuestos iónicos: (a)  $\text{Li}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ; (c)  $\text{NaClO}$ ; (d)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ; (e)  $\text{Sr}(\text{CN})_2$ ; (f)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; (g)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; (h)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; (i)  $\text{KMnO}_4$ ; (j)  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
- 2.55 Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes: (a) óxido de cobre(I); (b) peróxido de potasio; (c) hidróxido de aluminio; (d) nitrato de zinc; (e) bromuro de mercurio(I); (f) carbonato de hierro(III); (g) hipobromito de sodio.
- 2.56 Escriba la fórmula química de cada uno de los compuestos iónicos siguientes: (a) dicromato de potasio; (b) nitrato de cobalto(II); (c) acetato de cromo(III); (d) hidruro de sodio; (e) hidrógeno carbonato de calcio; (f) bromato de bario; (g) perclorato de cobre(II).
- 2.57 Dé el nombre o la fórmula química, según sea apropiado, para cada uno de los ácidos siguientes: (a)  $\text{HBrO}_3$ ; (b)  $\text{HBr}$ ; (c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (d) ácido hipocloroso; (e) ácido yódico; (f) ácido sulfuroso.
- 2.58 Dé el nombre o la fórmula química, según sea apropiado, para cada uno de los ácidos siguientes: (a) ácido bromhídrico; (b) ácido sulfhídrico; (c) ácido nitroso; (d)  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; (e)  $\text{HClO}_3$ ; (f)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .
- 2.59 Indique el nombre o la fórmula química, según sea apropiado, de cada una de las sustancias moleculares siguientes: (a)  $\text{SF}_6$ ; (b)  $\text{IF}_5$ ; (c)  $\text{XeO}_3$ ; (d) tetróxido de dinitrógeno; (e) cianuro de hidrógeno; (f) hexasulfuro de tetrafósforo.
- 2.60 Los óxidos de nitrógeno son importantes ingredientes de la contaminación del aire urbano. Nombre estos compuestos: (a)  $\text{N}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{NO}$ ; (c)  $\text{NO}_2$ ; (d)  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; (e)  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- 2.61 Escriba la fórmula química de cada sustancia mencionada en las descripciones textuales siguientes (consulte en el interior de la portada los símbolos de los elementos que no conozca). (a) El carbonato de zinc puede calentarse para formar óxido de zinc y dióxido de carbono. (b) Al tratarse con ácido fluorhídrico, el dióxido de silicio forma tetrafluoruro de silicio y agua. (c) El dióxido de azufre reacciona con agua para formar ácido sulfuroso. (d) La sustancia fosforo de hidrógeno, que se llama comúnmente fosfina, es un gas tóxico. (e) El ácido perclórico reacciona con cadmio para formar perclorato de cadmio(II). (f) El bromuro de vanadio(III) es un sólido colorido.
- 2.62 Suponga que encuentra las siguientes frases en sus lecturas. Escriba la fórmula química de cada una de las sustancias mencionadas. (a) El hidrógeno carbonato de sodio se usa como desodorante. (b) El hipoclorito de calcio se utiliza en algunas soluciones blanqueadoras. (c) El cianuro de hidrógeno es un gas muy venenoso. (d) El hidróxido de magnesio se usa como purgante. (e) El fluoruro de estaño(II) se ha usado como aditivo en dentífricos. (f) Si tratamos el sulfuro de cadmio con ácido sulfúrico, se desprenden vapores de sulfuro de hidrógeno.
- 2.63 (a) ¿Qué es un hidrocarburo? (b) ¿Todos los hidrocarburos son alcanos? (c) Escriba la fórmula estructural del

etano ( $C_2H_6$ ). (d) El *n*-butano es el alcano con cuatro átomos de carbono en cadena. Escriba la fórmula estructural de este compuesto y determine sus fórmulas molecular y empírica.

- 2.64 (a) ¿Qué terminación llevan los nombres de los alcanos? (b) ¿Todos los alcanos son hidrocarburos? (c) Escriba la fórmula estructural del propano ( $C_3H_8$ ). (d) El *n*-hexano es el alcano con todos sus átomos de carbono en cadena. Escriba la fórmula estructural de este compuesto y determine sus fórmulas molecular y empírica. (Sugerencia: Tal vez necesite consultar la tabla 2.6.)

- 2.65 (a) ¿Qué es un grupo funcional? (b) ¿Qué grupo funcional caracteriza a los alcoholes? (c) Remitiéndose al ejercicio 2.63, escriba una fórmula estructural para *n*-butanol, el alcohol derivado del *n*-butano, efectuando una sustitución en uno de los átomos de carbono de los extremos.
- 2.66 (a) ¿Qué tienen en común el etano, el etanol y el etileno? (b) ¿En qué difiere el 1-propanol del propano? (c) Con base en la fórmula estructural del ácido etanoico dada en el texto, proponga una fórmula estructural para el *ácido propanoico*. ¿Qué fórmula molecular tiene?

### Ejercicios adicionales

- 2.67 Describa una contribución importante a la ciencia hecha por cada uno de los científicos siguientes: (a) Dalton; (b) Thomson; (c) Millikan; (d) Rutherford
- [2.68] Suponga que un científico repite el experimento de la gota de aceite de Millikan, pero informa las cargas de las gotas utilizando una unidad desusada (e imaginaria) llamada *warmomb* (wa). Los datos que obtiene para cuatro gotas son:

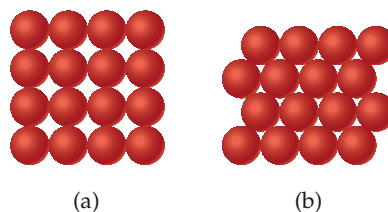
Gotita	Carga calculada (wa)
A	$3.84 \times 10^{-8}$
B	$4.80 \times 10^{-8}$
C	$2.88 \times 10^{-8}$
D	$8.64 \times 10^{-8}$

(a) Si todas las gotitas tuvieran el mismo tamaño, ¿cuál caería más lentamente en el aparato? (b) Con base en estos datos ¿cuál sería la carga más probable del electrón en warmombs? (c) Con base en su respuesta a la parte (b), ¿cuántos electrones hay en cada gotita? (d) Obtenga el factor de conversión entre warmombs y coulombs?

- 2.69 ¿Qué es radiactividad? Indique si está de acuerdo o no con la afirmación siguiente, y dé sus razones: (a) el descubrimiento de la radiactividad hecho por Henri Becquerel demuestra que el átomo no es indivisible, como se había pensado durante tanto tiempo.
- 2.70 ¿Cómo interpretó Rutherford las siguientes observaciones efectuadas durante sus experimentos de dispersión de partículas  $\alpha$ ? (a) La mayor parte de las partículas  $\alpha$  no sufrían una desviación apreciable al atravesar la laminilla de oro; (b) unas cuantas partículas  $\alpha$  se desviaban con ángulos muy grandes. (c) ¿Qué diferencias cabría esperar si se usara una laminilla de berilio en vez de una de oro en el experimento?
- [2.71] Una partícula  $\alpha$  es un núcleo de un átomo de  $^4\text{He}$ . (a) ¿Cuántos protones y neutrones tiene una partícula  $\alpha$ ? (b) ¿Qué fuerza mantiene unidos los protones y neutrones de la partícula  $\alpha$ ? (c) ¿Qué carga tiene una partícula  $\alpha$  en unidades de carga electrónica? (d) La relación carga/masa de una partícula  $\alpha$  es de  $4.8224 \times 10^4$  C/g. Con base en la carga de esta partícula, calcule su masa en gramos y en uma. (e) Utilizando los datos de la tabla 2.1, compare su respuesta para la parte (d) con la suma de las masas de las partículas subatómicas individuales.

¿Puede explicar la diferencia de masa? (Si no, veremos tales diferencias de masa más a fondo en el capítulo 21.)

- 2.72 La abundancia natural de  $^3\text{He}$  es de 0.000137%. (a) ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene un átomo de  $^3\text{He}$ ? (b) Con base en la suma de las masas de sus partículas subatómicas, ¿qué cabe esperar que sea más masivo, un átomo de  $^3\text{He}$  o uno de  $^3\text{H}$  (que también se llama *tritio*)? (c) Con base en su respuesta para la parte (b), ¿qué precisión necesitaría tener un espectrómetro de masas que puede distinguir entre los picos producidos por  $^3\text{He}$  y  $^3\text{H}$ ?
- 2.73 Un cubo de oro que mide 1.00 cm por lado tiene una masa de 19.3 g. Un solo átomo de oro tiene una masa de 197.0 uma. (a) ¿Cuántos átomos de oro contiene el cubo? (b) Con la información dada, estime el diámetro en Å de un solo átomo de oro. (c) ¿Qué supuso para obtener su respuesta en la parte (b)?
- [2.74] El diámetro de un átomo de rubidio es de 4.95 Å. Consideraremos dos formas de acomodar los átomos en una superficie. En el acomodo A, todos los átomos están alineados. El acomodo B se denomina *empacado compacto* porque los átomos se acomodan en las "depresiones" formadas por la fila anterior de átomos:



(a) Utilizando el acomodo A, ¿cuántos átomos de Rb podrían colocarse en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado? (b) ¿Cuántos átomos de Rb podrían colocarse en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado si se usa el acomodo B? (c) ¿En qué factor aumentó el número de átomos en la superficie al pasar del acomodo A al B? Si se extiende a tres dimensiones, ¿cuál acomodo hará que el Rb metálico sea más denso?

- [2.75] (a) Suponiendo las dimensiones del núcleo y el átomo dadas en la Figura 2.12, ¿qué fracción del *volumen* del átomo ocupa el núcleo? (b) Utilizando la masa del protón de la tabla 2.1 y suponiendo que su diámetro es de  $1.0 \times 10^{-15}$  m, calcule la densidad de un protón en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

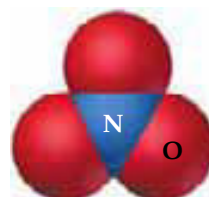
- 2.76** El elemento oxígeno existe como tres isótopos en la Naturaleza, con 8, 9 y 10 neutrones en el núcleo, respectivamente. **(a)** Escriba los símbolos químicos completos de esos tres isótopos. **(b)** Describa las similitudes y diferencias de los tres tipos de átomos de oxígeno.
- 2.77** Los químicos suelen usar el término *masa atómica* en vez de *masa atómica promedio*. En el texto dijimos que este último término es más correcto. Considerando las unidades de peso y masa, ¿puede explicar esa afirmación?
- 2.78** El galio (Ga) consiste en dos isótopos naturales con masa de 68.926 y 70.925 uma. **(a)** ¿Cuántos protones y neutrones hay en el núcleo de cada isótopo? Escriba el símbolo químico completo de cada uno, indicando el número atómico y el número de masa. **(b)** La masa atómica media del Ga es 69.72 uma. Calcule la abundancia de cada isótopo.
- [2.79]** Utilizando una referencia adecuada, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, consulte la información siguiente para el níquel: **(a)** el número de isótopos conocidos; **(b)** las masas atómicas (en uma) y la abundancia natural de los cinco isótopos más abundantes.
- [2.80]** El bromo tiene dos isótopos. En condiciones naturales, el bromo elemental existe como moléculas de Br<sub>2</sub> (Figura 2.19), y la masa de una molécula de Br<sub>2</sub> es la suma de las masas de los dos átomos de la molécula. El espectro de masas del Br<sub>2</sub> muestra tres picos:

Masa (uma)	Tamaño relativo
157.836	0.2569
159.834	0.4999
161.832	0.2431

**(a)** ¿A qué se debe cada pico (qué isótopos incluye cada uno)? **(b)** ¿Qué masa tiene cada isótopo? **(c)** Determine la masa molecular media de una molécula de Br<sub>2</sub>. **(d)** Determine la masa atómica media de un átomo de bromo. **(e)** Calcule la abundancia de los dos isótopos.

- 2.81** En espectrometría de masas es común suponer que la masa de un catión es igual a la del átomo del que proviene. **(a)** Utilizando los datos de la tabla 2.1, determine el número de cifras significativas que tendrían que informarse para que la diferencia entre las masas de <sup>1</sup>H y <sup>1</sup>H<sup>+</sup> fuera significativa. **(b)** ¿Qué porcentaje de la masa de un átomo de <sup>1</sup>H representa el electrón?
- 2.82** El *bronce* es una aleación metálica que se usa con frecuencia en aplicaciones decorativas y en esculturas. Un bronce típico consiste en cobre, estaño y zinc, con cantidades menores de fósforo y plomo. Localice todos estos elementos en la tabla periódica, escriba sus símbolos, e identifique el grupo de la tabla periódica al que pertenecen.
- 2.83** De la lista de elementos siguiente: Ar, H, Ga, Al, Ca, Br, Ge, K, O, escoja el que mejor se ajuste a cada descripción; use cada elemento sólo una vez: **(a)** un metal alcalino; **(b)** un metal alcalinotérreo; **(c)** un gas noble; **(d)** un halógeno; **(e)** un metaloide; **(f)** un no metal que aparece en el grupo 1A; **(g)** un metal que forma un ion 3+; **(h)** un no metal que forma un ion 2-; **(i)** un elemento que se parece al aluminio.

- 2.84** Los primeros átomos de seaborgio (Sg) se identificaron en 1974. El isótopo de más larga vida de Sg tiene un número de masa de 266. **(a)** ¿Cuántos protones, electrones y neutrones hay en un núcleo de <sup>266</sup>Sg? **(b)** Los átomos de Sg son muy inestables, por lo que es muy difícil estudiar las propiedades de este elemento. Con base en la posición de Sg en la tabla periódica, ¿a qué elemento debería parecerse más en términos de propiedades químicas?
- 2.85** Con base en las estructuras moleculares que se muestran, identifique la que corresponde a cada una de las especies siguientes: **(a)** cloro gaseoso; **(b)** propano, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; **(c)** ion nitrato; **(d)** trióxido de azufre; **(e)** cloruro de metilo, CH<sub>3</sub>Cl.



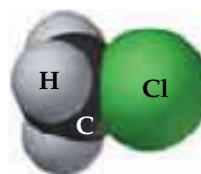
(i)



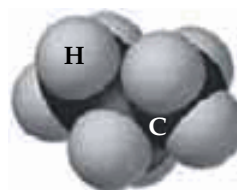
(ii)



(iii)



(iv)



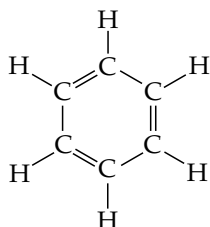
(v)

- 2.86** Llene los huecos de la tabla siguiente:

Símbolo	<sup>102</sup> Ru <sup>3+</sup>				Ce
Protones		34	76		
Neutrones		46	116	74	82
Electrones		36		54	
Carga neta			2+	1-	3+

- 2.87** Nombre los óxidos siguientes. Suponiendo que los compuestos sean iónicos, ¿qué carga está asociada al elemento metálico en cada caso? **(a)** NiO; **(b)** MnO<sub>2</sub>; **(c)** Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; **(d)** MoO<sub>3</sub>.
- 2.88** El ácido yódico tiene la fórmula molecular HIO<sub>3</sub>. Escriba las fórmulas de lo siguiente: **(a)** el anión yodato; **(b)** el anión peryodato; **(c)** el anión hipoyodito; **(d)** el ácido hipoyodoso; **(e)** el ácido peryódico.

- 2.89 Los elementos del mismo grupo de la tabla periódica a menudo forman oxianiones con la misma fórmula general. Los aniones también se designan de manera similar. Con base en estas observaciones, sugiera una fórmula química o nombre, según sea apropiado, para cada uno de los iones siguientes: (a)  $\text{BrO}_4^-$ ; (b)  $\text{SeO}_3^{2-}$ ; (c) ion arseniato; (d) ion hidrógeno telurato.
- 2.90 Dé los nombres químicos de cada uno de los compuestos conocidos siguientes: (a)  $\text{NaCl}$  (sal de mesa); (b)  $\text{NaHCO}_3$  (polvo para hornear); (c)  $\text{NaOCl}$  (en muchos blanqueadores); (d)  $\text{NaOH}$  (sosa cáustica); (e)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (sales aromáticas); (f)  $\text{CaSO}_4$  (yeso de París).
- 2.91 Muchas sustancias muy conocidas tienen nombres comunes, no sistemáticos. Para cada uno de los siguientes, dé el nombre sistemático correcto: (a) sal nitro,  $\text{KNO}_3$ ; (b) sosa comercial,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (c) cal viva,  $\text{CaO}$ ; (d) ácido muriático,  $\text{HCl}$ ; (e) sal de Epsom,  $\text{MgSO}_4$ ; (f) leche de magnesia,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- 2.92 Muchos iones y compuestos tienen nombres muy similares y es fácil confundirlos. Escriba las fórmulas químicas correctas para distinguir entre (a) sulfuro de calcio e hidrógeno sulfuro de calcio; (b) ácido bromhídrico y ácido brómico; (c) nitruro de aluminio y nitrito de aluminio; (d) óxido de hierro(II) y óxido de hierro(III); (e) ion amonio y amoniaco; (f) sulfito de potasio y bisulfito de potasio; (g) cloruro mercurioso y cloruro mercúrico; (h) ácido clórico y ácido perclórico.
- [2.93] Empleando el *Handbook of Chemistry and Physics*, obtenga la densidad, el punto de fusión y el punto de ebullición de (a)  $\text{PF}_3$ ; (b)  $\text{SiCl}_4$ ; (c) etanol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .
- 2.94 Los *hidrocarburos aromáticos* son hidrocarburos derivados del benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). La fórmula estructural del benceno es la siguiente:

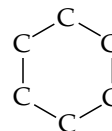


- (a) ¿Qué fórmula empírica tiene el benceno? (b) El benceno es un alcano? Explique someramente su respuesta. (c) El alcohol derivado del benceno, llamado *fenol*, se usa como desinfectante y anestésico local. Proponga una fórmula estructural para el *fenol* y determine su fórmula molecular.

- [2.95] El benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , vea el ejercicio anterior) contiene 0.9226 g de carbono por gramo de benceno; el resto de la masa es hidrógeno. La tabla siguiente da el contenido de carbono por gramo de sustancia para varios otros hidrocarburos aromáticos:

Hidrocarburo aromático	Gramos de carbono por gramo de hidrocarburo
Xileno	0.9051
Bifenilo	0.9346
Mesitileno	0.8994
Tolueno	0.9125

- (a) Para el benceno, calcule la masa de H que se combina con 1 g de C. (b) Para los hidrocarburos de la tabla, calcule la masa de H que se combina con 1 g de C. (c) Comparando los resultados de la parte (b) con los de la parte (a), determine las proporciones de números pequeños de átomos de hidrógeno por átomo de carbono para los hidrocarburos de la tabla. (d) Escriba las fórmulas empíricas para los hidrocarburos de la tabla.
- [2.96] El compuesto *ciclohexano* es un alcano en el que seis átomos de carbono forman un anillo. La fórmula estructural parcial del compuesto es:



- (a) Complete la fórmula estructural del ciclohexano. (b) ¿La fórmula molecular del ciclohexano es la misma que la del *n*-hexano, donde los átomos de carbono están en línea recta? Si puede, explique a qué se debe cualquier diferencia. (c) Proponga una fórmula estructural para el *ciclohexanol*, el alcohol derivado del ciclohexano. (d) Proponga una fórmula estructural para el *ciclohexeno*, que tiene un doble enlace carbono-carbono. ¿Tiene la misma fórmula molecular que el ciclohexano?
- 2.97 La tabla periódica ayuda a organizar los comportamientos químicos de los elementos. Como exposición en clase o ensayo corto, describa la organización de la tabla y mencione todas las formas que se le ocurran en que la posición de un elemento en la tabla tiene que ver con las propiedades químicas y físicas del elemento.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 2.98** (a) Después de ver el vídeo **Proporciones múltiples (Multiple Proportions, eCapítulo 2.1)**, muestre cómo las razones de masa oxígeno/ hidrógeno de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilustran la ley de proporciones múltiples. (b) Remítase al Ejercicio 2.3 y dibuje modelos moleculares (similares a los del vídeo) de los tres compuestos que contienen N y O mencionados en el ejercicio. (c) Haga lo mismo con el ejercicio 2.4, dibujando modelos de las moléculas que contienen I y F.
- 2.99** Antes del experimento de Rutherford con la laminilla de oro, se creía que la masa y las partículas con carga positiva del átomo estaban distribuidos de manera uniforme en todo el volumen del átomo. (a) Vea el vídeo del **Experimento de Rutherford (Rutherford Experiment, eCapítulo 2.2)** y describa en qué habrían diferido los resultados experimentales si el modelo anterior hubiera sido correcto. (b) ¿Sobre qué característica específica de la perspectiva moderna de la estructura atómica arrojó luz el experimento de Rutherford?
- 2.100** El vídeo **Separación de la radiación (Separation of Radiation, eCapítulo 22)** muestra cómo se comportan tres tipos de emisiones radiactivas en presencia de un campo eléctrico. (a) ¿Cuál de los tres tipos de radiación no consiste en un flujo de partículas? (b) En el ejercicio 2.9 le pedimos explicar por qué los rayos  $\alpha$  y  $\beta$  se desvían en direcciones opuestas. En el vídeo, la diferencia de *magnitud* entre la desviación de las partículas  $\alpha$  y la de las partículas  $\beta$  se atribuye primordialmente a una diferencia de masa. ¿Cuánto más masivas son las partículas  $\alpha$  que las  $\beta$ ? ¿Qué factores aparte de la masa influyen en la magnitud de la desviación?
- 2.101** Use la actividad **Tabla periódica (Periodic Table, eCapítulo 2.4)** para contestar estas preguntas: (a) ¿Qué elemento tiene el mayor número de isótopos, y cuántos isótopos tiene? (b) Ciertos números atómicos corresponden a números excepcionalmente grandes de isótopos. ¿Qué sugiere la gráfica de número atómico vs. número de isótopos en lo tocante a la estabilidad de los átomos que tienen ciertos números de protones? (c) ¿Cuál es el elemento más denso y qué densidad tiene?
- 2.102** Dé la fórmula y el nombre correctos del compuesto iónico formado por cada una de las combinaciones indicadas:  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Al}^{3+}$ , cada uno con  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ . Use la actividad **Compuestos iónicos (Ionic Compounds, eCapítulo 2.7)** para verificar sus respuestas.



# Capítulo 3

## Estequiometría: cálculos con fórmulas y ecuaciones químicas

Las sustancias que constituyen el aire, el agua y las rocas de nuestro planeta participan en lentas reacciones químicas que son parte de los procesos geológicos que moldean al mundo. Todas esas reacciones se pueden describir con ecuaciones químicas y obedecen las mismas leyes naturales que las que observamos en el laboratorio.



- 3.1 Ecuaciones químicas
- 3.2 Algunos patrones sencillos de reactividad química
- 3.3 Pesos formularios
- 3.4 El mol
- 3.5 Fórmulas empíricas a partir de análisis
- 3.6 Información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas
- 3.7 Reactivos limitantes

**EN EL CAPÍTULO 2** vimos que podemos representar las sustancias con su fórmula química. Aunque las fórmulas químicas siempre son más cortas que los nombres químicos, no son meras abreviaturas. En cada una se ha codificado importante información cuantitativa acerca de la sustancia que representa.

En este capítulo veremos varios usos importantes de las fórmulas químicas, como se bosqueja en la lista “Lo que veremos”. El campo de estudio que examinaremos se denomina **estequiometría**, palabra derivada del griego *stoicheion* (“elemento”) y *metron* (“medida”). La estequiometría es una herramienta indispensable en química. Problemas tan diversos como medir la concentración de ozono en la atmósfera, determinar el rendimiento potencial de oro de una mena y evaluar diferentes procesos para convertir carbón en combustibles gaseosos implican aspectos de estequiometría.

La estequiometría se basa en el entendimiento de las masas atómicas (Sección 2.4) y en un principio fundamental, la **ley de conservación de la masa**: *la masa total de todas las sustancias presentes después de una reacción química es la misma que la masa total antes de la reacción*. Un científico francés, miembro de la nobleza, llamado Antoine Lavoisier (Figura 3.1 ►) descubrió esta importante ley de la química a fines del siglo XVI. En un libro de texto de química publicado en 1789, Lavoisier planteaba la ley de esta elocuente manera: “Podemos asentar como axioma incontrovertible que, en todas las operaciones del arte y la naturaleza, nada se crea; existe una cantidad igual de materia tanto antes como después del experimento.”

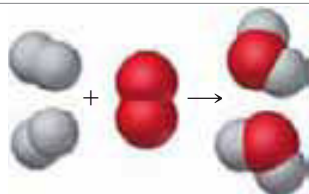
Con el advenimiento de la teoría atómica, los químicos comenzaron a entender las bases de la ley de conservación de la masa: *los átomos no se crean ni se destruyen durante una reacción química*. La misma colección de átomos está presente antes y después de una reacción. Los cambios que ocurren durante cualquier reacción simplemente reacomodan a los átomos. Iniciaremos nuestro tratamiento del tema de este capítulo viendo cómo se usan las fórmulas y ecuaciones químicas para representar los reacomodos de los átomos que tienen lugar en las reacciones químicas.

### ► Lo que veremos ◀

- Comenzaremos por considerar cómo podemos usar fórmulas químicas para escribir ecuaciones que representen reacciones químicas.
- Luego usaremos fórmulas químicas para relacionar las masas de las sustancias con el número de átomos, moléculas o iones que contienen, lo cual lleva al concepto crucial de mol. Un mol es  $6.022 \times 10^{23}$  objetos (átomos, moléculas, iones o lo que sea).
- Aplicaremos el concepto de mol a la determinación de fórmulas químicas a partir de las masas de cada elemento en una cantidad dada de un compuesto.
- Usaremos la información cuantitativa inherente a las fórmulas y ecuaciones químicas, junto con el concepto de mol, para predecir la cantidad de sustancias que se consume o produce en las reacciones químicas.
- Surge una situación especial cuando uno de los reactivos se agota antes que los demás, con lo cual la reacción se detiene quedando sin reaccionar parte de las materias primas en exceso.



▲ **Figura 3.1** Antoine Lavoisier (1734-1794) realizó muchos estudios importantes sobre reacciones de combustión. Desgraciadamente, su carrera fue interrumpida por la Revolución Francesa. Él era miembro de la nobleza francesa y recolector de impuestos; fue guillotinado en 1794 durante los últimos meses del Reino del Terror. Actualmente se le considera como el padre de la química moderna porque efectuaba experimentos cuidadosamente controlados y empleaba mediciones cuantitativas.



► **Figura 3.2** Combustión de hidrógeno gaseoso. El gas se hace pasar por una disolución de jabón y forma burbujas llenas de hidrógeno. Cuando las burbujas flotan hacia arriba, se encienden con la ayuda de una vela. La llama anaranjada se debe a la reacción del hidrógeno con el oxígeno del aire, para producir vapor de agua.

## 3.1 Ecuaciones químicas

Las reacciones químicas se representan de forma concisa mediante **ecuaciones químicas**. Por ejemplo, cuando el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) arde, reacciona con el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) del aire para formar agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Figura 3.2 ▼). Escribimos la ecuación química para esta reacción como sigue:



Leemos el signo + como “reacciona con” y la flecha como “produce”. Las fórmulas químicas que están a la izquierda de la flecha representan las sustancias de partida, llamadas **reactivos**. Las fórmulas químicas a la derecha de la flecha representan sustancias que se producen en la reacción, llamadas **productos**. Los números antepuestos a las fórmulas son **coeficientes**. (Al igual que en las ecuaciones algebraicas, el número 1 normalmente no se escribe.)

Dado que en ninguna reacción se crean ni se destruyen átomos, toda ecuación química debe tener números iguales de átomos de cada elemento a cada lado de la flecha. Si se satisface esta condición, se dice que la ecuación está *balanceada*. Por ejemplo, en el miembro derecho de la ecuación 3.1 hay dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , cada una de las cuales contiene dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Entonces,  $2\text{H}_2\text{O}$  (que se lee “dos moléculas de agua”) contiene  $2 \times 2 = 4$  átomos de H y  $2 \times 1 = 2$  átomos de O, como se ve en la ilustración al margen. Como también hay cuatro átomos de H y dos de O en el miembro izquierdo de la ecuación, la ecuación está balanceada.

Una vez que conozcamos las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos de una reacción, podremos escribir la ecuación química no balanceada. Luego balanceamos la ecuación determinando los coeficientes que producen números iguales de cada tipo de átomo en cada miembro de la ecuación. Para casi todas las aplicaciones, una ecuación balanceada deberá tener los coeficientes enteros más bajos posibles.

Al balancear ecuaciones, es importante entender la diferencia entre un coeficiente antepuesto a una fórmula y un subíndice de una fórmula. Remítase a la figura 3.3 ►. Advierta que la modificación de un subíndice de una fórmula —de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por ejemplo— cambia la identidad de la sustancia. La sustancia  $\text{H}_2\text{O}_2$ , peróxido de hidrógeno, es muy diferente del agua. *Nunca deben modificarse los subíndices al balancear una ecuación*. En contraste, si colocamos un coeficiente antes de una fórmula lo único que cambiamos es la *cantidad* y no la *identidad* de la sustancia;  $2\text{H}_2\text{O}$  significa dos moléculas de agua,  $3\text{H}_2\text{O}$  significa tres moléculas de agua, etcétera.

A fin de ilustrar el proceso de balancear ecuaciones, consideremos la reacción que ocurre cuando el metano ( $\text{CH}_4$ ) principal componente del gas natural, se quema en el aire para producir dióxido de carbono gaseoso ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Los dos productos contienen átomos de oxígeno que provienen del  $\text{O}_2$  del aire. Decimos que la combustión en aire es “mantenida por oxígeno”, lo que significa que el oxígeno es un reactivo. La ecuación no balanceada es



Símbolo químico	Significado	Composición
H <sub>2</sub> O	Una molécula de agua:	Dos átomos de H y uno de O
2H <sub>2</sub> O	Dos moléculas de agua:	Cuatro átomos de H y dos de O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Una molécula de peróxido de hidrógeno:	Dos átomos de H y dos de O

◀ **Figura 3.3** Ilustración de la diferencia entre un subíndice en una fórmula química y un coeficiente antepuesto a la fórmula. Observe que el número de átomos de cada tipo (que se dan como "composición") se obtiene multiplicando el coeficiente y el subíndice asociados a cada elemento de la fórmula.

Casi siempre lo mejor es balancear primero los elementos que aparecen en el menor número de fórmulas químicas en cada miembro de la ecuación. En nuestro ejemplo, tanto C como H aparecen en sólo un reactivo y, por separado, en sólo un producto cada uno, así que para comenzar concentraremos nuestra atención en el CH<sub>4</sub>. Consideremos primero el carbono y luego el hidrógeno.

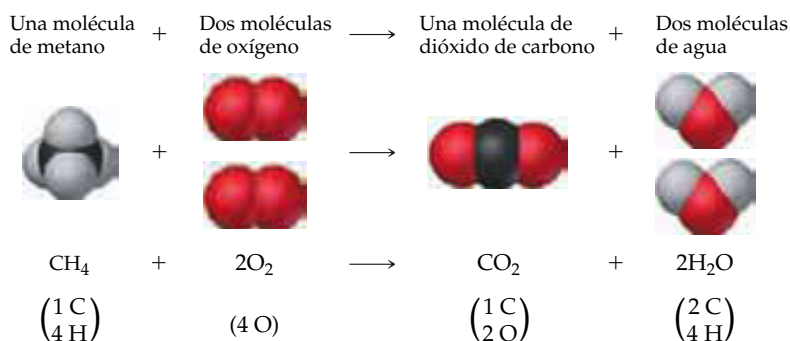
Una molécula de CH<sub>4</sub> contiene el mismo número de átomos de C (uno) que una molécula de CO<sub>2</sub>. Por tanto, los coeficientes de estas sustancias *deben* ser iguales, y por lo pronto vamos a suponer que son 1. Sin embargo, el reactivo CH<sub>4</sub> contiene más átomos de H (cuatro) que el producto H<sub>2</sub>O (dos). Si colocamos un coeficiente de 2 antes del H<sub>2</sub>O, habrá cuatro átomos de H en cada miembro de la ecuación:



A estas alturas los productos tienen más átomos de O en total (cuatro; dos del CO<sub>2</sub> y dos del H<sub>2</sub>O) que los reactivos (dos). Si colocamos un coeficiente de 2 antes del O<sub>2</sub>, completaremos el balanceo al hacer que el número de átomos de O sea igual en ambos miembros de la ecuación:



► **Figura 3.4** Ecuación química balanceada para la combustión de  $\text{CH}_4$ . Los dibujos de las moléculas participantes hacen más evidente la conservación de los átomos en la reacción.



#### Ejercicios con el CD-ROM

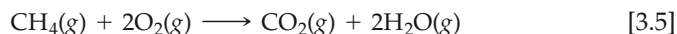
Leer una ecuación química balanceada, Contar átomos, Balancear ecuaciones

(Reading a Balanced Chemical Equation, Counting Atoms, Balancing Equations)

La perspectiva molecular de la ecuación balanceada se muestra en la figura 3.4 ▲.

La estrategia que adoptamos para balancear la ecuación 3.4 es en gran medida de prueba y error. Balanceamos cada tipo de átomo sucesivamente, ajustando los coeficientes según era necesario. La estrategia funciona para la mayor parte de las ecuaciones químicas.

Es común agregar más información a las fórmulas de las ecuaciones balanceadas para indicar entre paréntesis el estado físico de cada reactivo y producto. Usamos los símbolos (g), (l), (s) y (ac) para gas, líquido, sólido y disolución acuosa (en agua), respectivamente. Así, la ecuación balanceada anterior puede escribirse



A veces se anotan arriba o abajo de la flecha de reacción las condiciones (como temperatura o presión) en las que se efectúa la reacción. Es común colocar el símbolo  $\Delta$  arriba de la flecha para indicar la adición de calor.

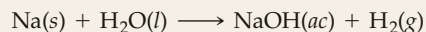


#### Ejercicios con el CD-ROM

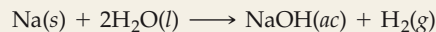
Sodio y potasio en agua  
(Sodium and Potassium in Water)

#### EJERCICIO TIPO 3.1

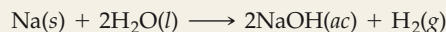
Balancee la siguiente ecuación:



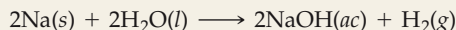
**Solución** Comenzamos por contar los átomos de cada tipo a ambos lados de la flecha. Los átomos de Na y de O están balanceados (un Na y un O a cada lado), pero hay dos átomos de H a la izquierda y tres a la derecha. Para aumentar el número de átomos de H en el miembro izquierdo, colocamos un coeficiente de 2 antes del  $\text{H}_2\text{O}$ :



Esta decisión es un tanteo inicial, pero nos coloca en el camino correcto. Ahora que tenemos  $2\text{H}_2\text{O}$ , debemos recuperar el balance de átomos de O. Podemos hacer esto pasando al otro miembro de la ecuación y anteponiendo un coeficiente de 2 al NaOH:



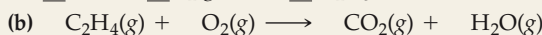
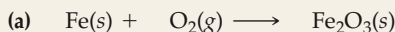
Esto balancea los átomos de H, pero nos obliga a regresar al miembro izquierdo y anteponer un coeficiente de 2 al Na para volver a balancear los átomos de Na:



Por último, revisamos el número de átomos de cada elemento y vemos que tenemos dos átomos de Na, cuatro átomos de H, y dos átomos de O en cada miembro de la ecuación. La ecuación está balanceada.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

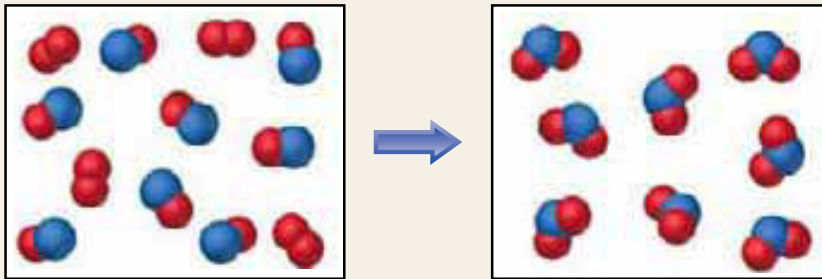
Balancee las siguientes ecuaciones insertando los coeficientes que faltan:



**Respuestas:** (a) 4, 3, 2; (b) 1, 3, 2, 2; (c) 2, 6, 2, 3

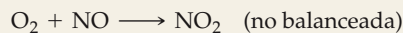
**EJERCICIO TIPO 3.2**

Los diagramas siguientes representan una reacción química en la que las esferas rojas son átomos de oxígeno, y las azules, átomos de nitrógeno. (a) Escriba las fórmulas químicas de los reactivos y productos. (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. (c) ¿El diagrama es congruente con la ley de conservación de la masa?



**Solución** (a) El recuadro izquierdo, que representa a los reactivos, contiene dos clases de moléculas, las formadas por dos átomos de oxígeno ( $O_2$ ) y las formadas por un átomo de nitrógeno y uno de oxígeno (NO). El recuadro derecho, que representa a los productos, sólo contiene moléculas formadas por un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno ( $NO_2$ ).

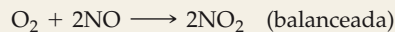
(b) La ecuación química no balanceada es



En esta ecuación, hay tres átomos de O en el miembro izquierdo y dos en el derecho. Podemos aumentar el número de átomos de O colocando un coeficiente de 2 en el lado del producto:



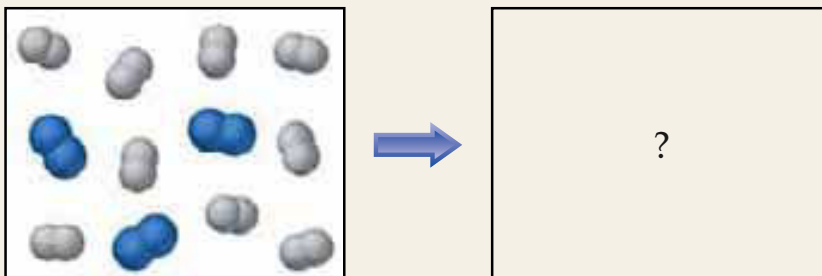
Ahora hay dos átomos de N y cuatro átomos de O en el miembro derecho. Si anteponemos el coeficiente 2 al NO quedarán balanceados tanto los átomos de N como los de O:



(c) El recuadro izquierdo (reactivos) contiene cuatro moléculas de  $O_2$  y ocho de NO; por tanto, la proporción molecular es de un  $O_2$  por cada dos NO, como estipula la ecuación balanceada. El recuadro de la derecha (productos) contiene ocho moléculas de  $NO_2$ . El número de moléculas de  $NO_2$  de la derecha es igual al número de moléculas de NO de la izquierda, como estipula la ecuación balanceada. Contando átomos, hallamos ocho átomos de N en las ocho moléculas de NO en el recuadro de la izquierda. También hay  $4 \times 2 = 8$  átomos de O en las moléculas de  $O_2$  y ocho átomos de O en las moléculas de NO, lo que da un total de 16 átomos de O. En el recuadro de la derecha, hallamos ocho átomos de N y  $8 \times 2 = 16$  átomos de O en las ocho moléculas de  $NO_2$ . Dado que hay números iguales de átomos de N y de O en los dos recuadros, el dibujo es congruente con la ley de conservación de la masa.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Para ser congruentes con la ley de conservación de la masa, ¿cuántas moléculas de  $NH_3$  deberán mostrarse en el recuadro derecho de este diagrama?



**Respuesta:** Seis moléculas de  $NH_3$ .

## 3.2 Algunos patrones sencillos de reactividad química

En esta sección examinaremos tres tipos de reacciones sencillas que encontraremos con frecuencia en el capítulo. El primer motivo para examinar esas reacciones es simplemente familiarizarnos con las reacciones químicas y sus ecuaciones balanceadas. El segundo motivo es pensar en cómo podríamos predecir los productos de algunas de estas reacciones conociendo únicamente sus reactivos. La clave para predecir los productos formados por una combinación dada de reactivos es reconocer patrones generales de reactividad química. Al reconocer un patrón de reactividad para una clase de sustancias nuestra comprensión será más amplia que si nos limitamos a memorizar un gran número de reacciones sin relación entre sí.

### Reacciones de combinación y descomposición

En la tabla 3.1 ▼ se resumen dos tipos de reacciones sencillas, las de combinación y de descomposición. En las **reacciones de combinación**, dos o más sustancias reaccionan para formar un producto. Hay muchos ejemplos de tales reacciones, sobre todo aquellas en las que diferentes elementos se combinan para formar compuestos. Por ejemplo, el magnesio metálico arde en aire con un brillo encefaleador para producir óxido de magnesio, como se muestra en la figura 3.5 ►:



Esta reacción se emplea para producir la flama brillante generada por las bengalas.

Cuando hay una reacción de combinación entre un metal y un no metal, como en la ecuación 3.6, el producto es un sólido iónico. Recuerde que la fórmula de un compuesto iónico se puede determinar a partir de las cargas de los iones en cuestión. ∞ (Sección 2.7) Por ejemplo, cuando el magnesio reacciona con oxígeno, el magnesio pierde electrones y forma el ion magnesio,  $\text{Mg}^{2+}$ . El oxígeno gana electrones y forma el ion óxido,  $\text{O}^{2-}$ . Por tanto, el producto de la reacción es  $\text{MgO}$ . El lector deberá ser capaz de reconocer las reacciones de combinación y predecir los productos de una reacción de combinación en la que los reactivos son un metal y un no metal.

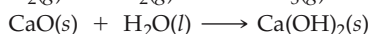
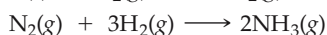
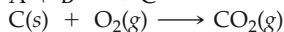
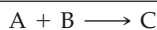
En una **reacción de descomposición**, una sustancia sufre una reacción para producir dos o más sustancias distintas. Muchos compuestos sufren reacciones de descomposición cuando se calientan. Por ejemplo, muchos carbonatos metálicos se descomponen para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono cuando se calientan:



La descomposición del  $\text{CaCO}_3$  es un proceso comercial importante. La piedra caliza o las conchas de moluscos, que son básicamente  $\text{CaCO}_3$ , se calientan para preparar  $\text{CaO}$ , que se conoce como cal o cal viva. Cada año se consumen más de  $2.0 \times 10^{10}$  kg (22 millones de toneladas) de  $\text{CaO}$  en Estados Unidos, principalmente en la fabricación de vidrio, la obtención de hierro a partir de sus menas y la preparación de mortero para unir tabiques.

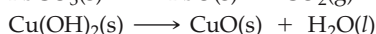
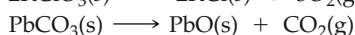
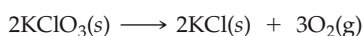
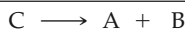
**TABLA 3.1** Reacciones de combinación y descomposición

#### Reacciones de combinación



Dos reactivos se combinan para formar un solo producto. Muchos elementos reaccionan entre sí de esta manera para formar compuestos.

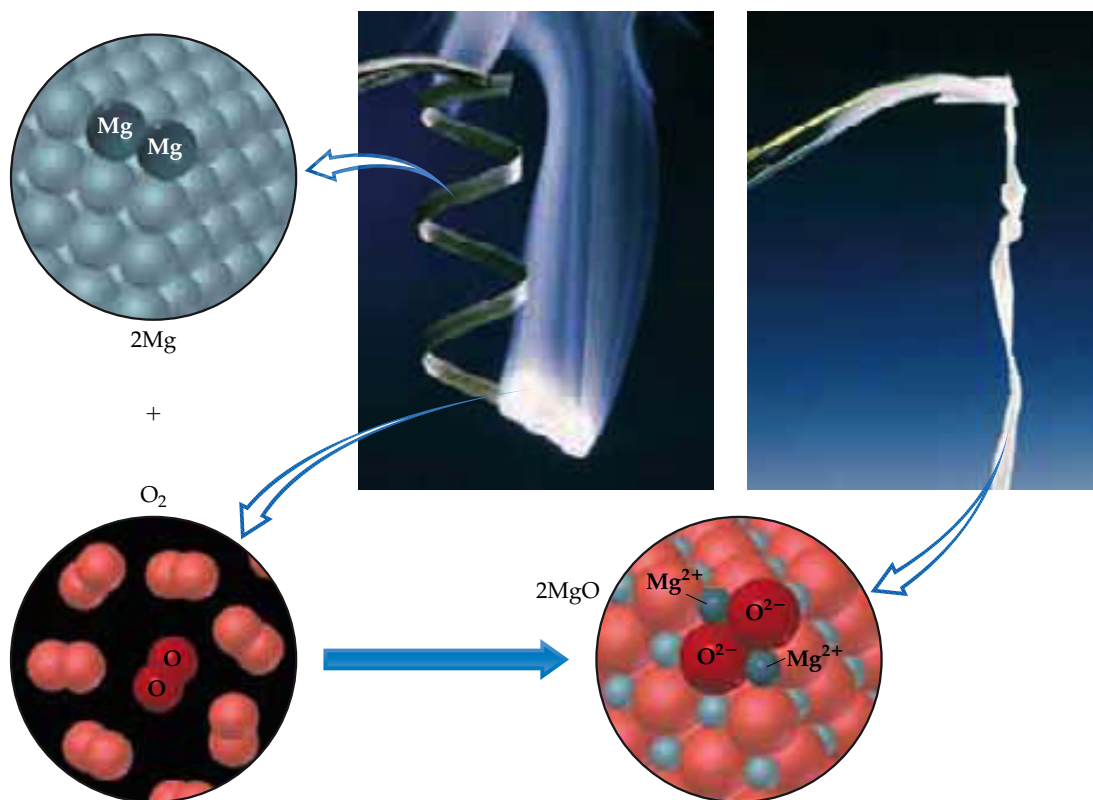
#### Reacciones de descomposición



Un solo reactivo se rompe para formar dos o más sustancias. Muchos compuestos se comportan de esta manera al calentarse.



Ejercicios con el CD-ROM  
Reacciones con oxígeno,  
Formación de agua  
(Reactions with Oxygen,  
Formation of Water)



▲ **Figura 3.5** Cuando el magnesio metálico arde, los átomos de Mg reaccionan con las moléculas de O<sub>2</sub> del aire para formar óxido de magnesio, MgO, un sólido iónico:  $2\text{Mg}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{MgO}(s)$ . Las fotografías muestran lo que vemos en el laboratorio. La tira de magnesio metálico (izquierda) está rodeada por oxígeno en el aire; al arder, se produce una flama intensa. Al término de la reacción, queda un listón más bien frágil de un sólido blanco, MgO. Los modelos muestran la perspectiva a nivel atómico de los reactivos y productos.

La descomposición de azida de sodio (NaN<sub>3</sub>) desprende rápidamente N<sub>2</sub>(g); por ello, esta reacción se usa para inflar las bolsas de aire de seguridad de los automóviles (Figura 3.6) ▼.



El sistema está diseñado de modo que un impacto cause el encendido de un casquillo detonador, que a su vez hace que la NaN<sub>3</sub> se descomponga explosivamente. Una cantidad pequeña de NaN<sub>3</sub> (unos 100 g) forma una cantidad grande de gas (unos 50 L). En la Sección 10.5 examinaremos los volúmenes de gases producidos en reacciones químicas.



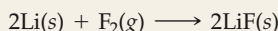
◀ **Figura 3.6** La descomposición de la azida de sodio, NaN<sub>3</sub>(s), se utiliza para inflar las bolsas de aire de los automóviles. Si se enciende correctamente, la NaN<sub>3</sub> se descompone rápidamente formando nitrógeno gaseoso, N<sub>2</sub>(g), el cual expande la bolsa de aire.



**EJERCICIO TIPO 3.3**

Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: **(a)** la reacción de combinación que se da cuando reaccionan litio metálico y flúor gaseoso; **(b)** la reacción de descomposición que se da cuando se calienta carbonato de bario sólido. (Se forman dos productos: un sólido y un gas.)

**Solución (a)** El símbolo del litio es Li. Con excepción del mercurio, todos los metales son sólidos a temperatura ambiente. El flúor existe como molécula diatómica (Véase la Figura 2.19). Por tanto, los reactivos son Li(s) y F<sub>2</sub>(g). El producto constará de un metal y un no metal, por lo que cabe esperar que sea un sólido iónico. Los iones litio tienen carga 1+, Li<sup>+</sup>, mientras que los iones fluoruro tiene carga 1-, F<sup>-</sup>. Por tanto, la fórmula química del producto es LiF. La ecuación química balanceada es



**(b)** La fórmula química del carbonato de bario es BaCO<sub>3</sub>. Como apuntamos en el texto, muchos carbonatos metálicos se descomponen al calentarse para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono. En la ecuación 3.7, por ejemplo, CaCO<sub>3</sub> se descompone para formar CaO y CO<sub>2</sub>. Por tanto, cabe esperar que BaCO<sub>3</sub> se descomponga para formar BaO y CO<sub>2</sub>. Además, el bario y el calcio están ambos en el grupo 2A de la tabla periódica, lo cual sugiere que reaccionan de forma similar:

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

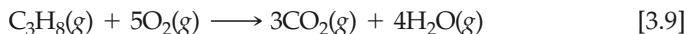
Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones: **(a)** sulfuro de mercurio(II) sólido se descompone en sus elementos constituyentes cuando se calienta; **(b)** la superficie del aluminio metálico sufre una reacción de combinación con el oxígeno del aire.

**Respuestas:** **(a)** HgS(s) → Hg(l) + S(s); **(b)** 4Al(s) + 3O<sub>2</sub>(g) → 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)

**Combustión en aire**

Las **reacciones de combustión** son reacciones rápidas que producen una flama. En la mayor parte de las reacciones de combustión que observamos, interviene O<sub>2</sub> del aire como reactivo. La ecuación 3.5 y el ejercicio de aplicación 3.1(b) ilustran una clase general de reacciones que implican el quemado o combustión de hidrocarburos (compuestos que contienen sólo carbono e hidrógeno, como CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). ∞ (Sección 2.9)

Cuando quemamos hidrocarburos en aire, éstos reaccionan con O<sub>2</sub> para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.\* El número de moléculas de O<sub>2</sub> que se requieren en la reacción y el número de moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que se forman dependen de la composición del hidrocarburo, que actúa como combustible en la reacción. Por ejemplo, la combustión del propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), un gas que se utiliza para cocinar y para calefacción en los hogares, se describe con la ecuación siguiente:



El estado físico del agua, H<sub>2</sub>O(g) o H<sub>2</sub>O(l), depende de las condiciones de la reacción. A altas temperaturas y en recipientes abiertos, se forma H<sub>2</sub>O(g). La flama azul que se produce cuando el propano arde se muestra en la figura 3.7 ◀.

La combustión de derivados de hidrocarburos que contienen oxígeno, como CH<sub>3</sub>OH, también produce CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La sencilla regla de que los hidrocarburos y compuestos afines forman CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O cuando arden en aire resume el comportamiento de unos tres millones de compuestos. Muchos compuestos que nuestro organismo utiliza como fuentes de energía, como el azúcar glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), reaccionan



▲ **Figura 3.7** El propano, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, arde en aire, produciendo una flama azul. El propano líquido se vaporiza y se mezcla con aire al escapar por la boquilla.

\* Si no hay suficiente O<sub>2</sub> presente, se produce monóxido de carbono (CO) además de CO<sub>2</sub>. Una restricción aún más severa del O<sub>2</sub> causa la producción de las partículas finas de carbono que llamamos hollín. La combustión *completa* produce CO<sub>2</sub>. A menos que se diga específicamente otra cosa, cuando hablemos de *combustión* nos referiremos a una *combustión completa*.

de forma análoga para formar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, en el interior del organismo las reacciones se efectúan en una serie de pasos a la temperatura corporal. En un caso así, las reacciones se describen como *reacciones de oxidación* más que reacciones de combustión.

#### EJERCICIO TIPO 3.4

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que se da cuando se quema metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}(l)$  en aire.

**Solución** Cuando se quema cualquier compuesto que contiene C, H y O, reacciona con el  $\text{O}_2(g)$  del aire para producir  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{H}_2\text{O}(g)$ . Por tanto, la ecuación sin balancear es



Puesto que el  $\text{CH}_3\text{OH}$  sólo tiene un átomo de carbono, podemos comenzar a balancear la ecuación asignando al  $\text{CO}_2$  el coeficiente 1. En vista de que el  $\text{CH}_3\text{OH}$  sólo tiene cuatro átomos de H, antepone el coeficiente 2 al  $\text{H}_2\text{O}$  para balancear los átomos de H:



Esto nos da cuatro átomos de O en los productos y tres en los reactivos (uno en el  $\text{CH}_3\text{OH}$  y dos en el  $\text{O}_2$ ). Podemos anteponer el coeficiente fraccionario  $\frac{3}{2}$  al  $\text{O}_2$  para tener cuatro átomos de O en los reactivos (hay  $\frac{3}{2} \times 2 = 3$  átomos de O en  $\frac{3}{2}\text{O}_2$ ):



Aunque la ecuación ya está balanceada, no está en su forma más convencional porque contiene un coeficiente fraccionario. Si multiplicamos cada miembro de la ecuación por 2, eliminaremos la fracción y obtendremos la siguiente ecuación balanceada:



#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que se da cuando se quema etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ , en aire.

**Respuesta:**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$

## 3.3 Pesos formulares

Las fórmulas y ecuaciones químicas tienen un significado *cuantitativo*; los subíndices de las fórmulas y los coeficientes de las ecuaciones representan cantidades precisas. La fórmula  $\text{H}_2\text{O}$  indica que una molécula de esta sustancia contiene exactamente dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. Asimismo, la ecuación química balanceada para la combustión del propano— $\text{C}_3\text{H}_8(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 3\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(g)$ , que aparece en la ecuación 3.9— indica que la combustión de una molécula de  $\text{C}_3\text{H}_8$  requiere cinco moléculas de  $\text{O}_2$  y produce exactamente tres moléculas de  $\text{CO}_2$  y cuatro de  $\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, ¿cómo relacionamos los números de átomos o moléculas con las cantidades que medimos en el laboratorio? Aunque no podemos contar directamente átomos ni moléculas, podemos determinar indirectamente los números si conocemos las masas. Por tanto, antes de adentrarnos en los aspectos cuantitativos de las fórmulas o ecuaciones químicas, debemos examinar las masas de los átomos y moléculas, cosa que haremos en esta sección y en la siguiente.

### Pesos formularios y moleculares

El **peso fórmula** de una sustancia no es más que la suma de los pesos atómicos de cada uno de los átomos de su fórmula química. Por ejemplo, el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) tiene un peso fórmula de 98.1 uma.\*

$$\begin{aligned}\text{PF de H}_2\text{SO}_4 &= 2(\text{PA de H}) + (\text{PA de S}) + 4(\text{PA de O}) \\ &= 2(1.0 \text{ uma}) + 32.1 \text{ uma} + 4(16.0 \text{ uma}) \\ &= 98.1 \text{ uma}\end{aligned}$$

Hemos redondeado los pesos atómicos a una posición después del punto decimal. En la mayor parte de los problemas haremos este mismo redondeo de los pesos atómicos.

Si la fórmula química no es más que el símbolo químico de un elemento, como Na, el peso fórmula es igual al peso atómico del elemento. Si la fórmula química es la de una molécula, el peso fórmula también se llama **peso molecular**. Por ejemplo, el peso molecular de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) es

$$\text{PM de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6(12.0 \text{ uma}) + 12(1.0 \text{ uma}) + 6(16.0 \text{ uma}) = 180.0 \text{ uma}$$

Dado que las sustancias iónicas como el NaCl existen como matrices tridimensionales de iones (Figura 2.23), no es apropiado hablar de moléculas de NaCl. Más bien, hablamos de *unidades formularias*, representadas por la fórmula química de la sustancia. La unidad formularia del NaCl consiste en un ion  $\text{Na}^+$  y un ion  $\text{Cl}^-$ . Por tanto, el peso fórmula del NaCl es la masa de una unidad formularia:

$$\text{PF de NaCl} = 23.0 \text{ uma} + 35.5 \text{ uma} = 58.5 \text{ uma}$$

#### EJERCICIO TIPO 3.5

Calcule el peso formulario de (a) sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (azúcar de mesa) y (b) nitrato de calcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

**Solución (a)** Al sumar los pesos de los átomos de la sacarosa, vemos que el peso fórmula es de 342.0 uma:

$$\begin{aligned}12 \text{ átomos de C} &= 12(12.0 \text{ uma}) = 144.0 \text{ uma} \\ 22 \text{ átomos de H} &= 22(1.0 \text{ uma}) = 22.0 \text{ uma} \\ 11 \text{ átomos de O} &= 11(16.0 \text{ uma}) = \underline{176.0 \text{ uma}} \\ &342.0 \text{ uma}\end{aligned}$$

**(b)** Si una fórmula química tiene paréntesis, el subíndice que está afuera del paréntesis multiplica todos los átomos que están adentro. Así, en el caso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  tenemos

$$\begin{aligned}1 \text{ átomo de Ca} &= 1(40.1 \text{ uma}) = 40.1 \text{ uma} \\ 2 \text{ átomos de N} &= 2(14.0 \text{ uma}) = 28.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16.0 \text{ uma}) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ &164.1 \text{ uma}\end{aligned}$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el peso formulario de (a)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

**Respuestas:** (a) 78.0 uma; (b) 32.0 uma

### Composición porcentual a partir de fórmulas

Ocasionalmente, debemos calcular la *composición porcentual* de un compuesto (es decir, el porcentaje de la masa que corresponde a cada elemento de la sustancia). Por ejemplo, si queremos verificar la pureza del compuesto, podríamos querer comparar

\* Usamos la abreviatura PA para peso atómico, PF para peso fórmula y PM para peso molecular.

la composición calculada de una sustancia con la obtenida experimentalmente. El cálculo de la composición porcentual es sencillo si se conoce la fórmula química. Dicho cálculo depende del peso fórmula de la sustancia, el peso atómico del elemento de interés y el número de átomos de ese elemento que hay en la fórmula química:

$$\% \text{ del elemento} = \frac{(\text{átomos de ese elemento})(\text{peso atómico del elemento})}{\text{peso fórmula del compuesto}} \times 100\% \quad [3.10]$$

### EJERCICIO TIPO 3.6

Calcule la composición porcentual de  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

**Solución** Examinemos este problema aplicando los pasos detallados en el ensayo “Estrategias en química: Resolución de problemas”.

**Análisis:** Dada la fórmula química de un compuesto,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , nos piden calcular su composición porcentual, o sea, el porcentaje en masa de sus elementos componentes (C, H y O).

**Estrategia:** Podemos usar la ecuación 3.10, apoyándonos en la tabla periódica para obtener el peso atómico de cada uno de los elementos componentes. Primero usamos los pesos atómicos para determinar el peso fórmula del compuesto. (El peso fórmula de  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 342.0 uma, se calculó en el EJERCICIO TIPO 3.5.) Ahora deberemos efectuar tres cálculos, uno para cada elemento.

**Resolución:** Utilizando la ecuación 3.10, tenemos

$$\%C = \frac{(12)(12.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 42.1\%$$

$$\%H = \frac{(22)(1.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 6.4\%$$

$$\%O = \frac{(11)(16.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 51.5\%$$

**Comprobación:** Los porcentajes de los elementos individuales deben sumar 100%, lo cual se cumple en este caso. Podríamos haber usado más cifras significativas en nuestros pesos atómicos, para obtener más cifras significativas en nuestra composición porcentual, pero nos hemos ajustado al criterio sugerido de redondear los pesos atómicos a un dígito después del punto decimal.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el porcentaje en masa de nitrógeno en  $Ca(NO_3)_2$ .

**Respuesta:** 17.1%



#### Ejercicios con el CD-ROM

Peso molecular y porcentaje de peso

(Molecular Weight and Weight Percent)



## Estrategias en química Resolución de problemas

La clave para el éxito en la resolución de problemas es la práctica. Al practicar, el lector comprobará que puede mejorar sus habilidades siguiendo estos pasos:

*Paso 1. Analice el problema.* Lea el problema con cuidado para entenderlo. ¿Qué es lo que dice? Dibuje una imagen o diagrama si eso le ayuda a visualizar el problema. Anote los datos que se dan. Además, identifique la cantidad que hay que obtener (la incógnita) y anótela.

*Paso 2. Desarrolle un plan para resolver el problema.* Considere los posibles caminos entre la información dada y la incógnita. ¿Qué principios o ecuaciones relacionan los datos conocidos con la incógnita? Tenga presente que algunos datos podrían no estar dados explícitamente en el enunciado del problema; podría darse por hecho que usted conoce ciertas cantidades (como el

número de Avogadro, que veremos en breve) o las buscará en tablas (como los pesos atómicos). Considere también que su plan puede comprender un solo paso o una serie de pasos con respuestas intermedias.

*Paso 3. Resuelva el problema.* Utilice la información conocida y las ecuaciones o relaciones apropiadas, despejando la incógnita. El análisis dimensional (Sección 1.6) es una herramienta muy útil para resolver muchos problemas. Tenga cuidado con las cifras significativas, signos y unidades.

*Paso 4. Compruebe la solución.* Lea el problema otra vez para tener la seguridad de haber obtenido todas las soluciones que se piden en el problema. ¿Es lógica su respuesta? Es decir, ¿la respuesta es exageradamente grande o pequeña, o es del orden esperado? Por último, ¿son correctas las unidades y las cifras significativas?

## 3.4 El mol

Aun las muestras más pequeñas que manejamos en el laboratorio contienen números enormes de átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, una cucharadita de agua (unos 5 mL) contiene  $2 \times 10^{23}$  moléculas de agua, un número casi imposible de comprender. Por ello, los químicos han ideado una unidad especial de conteo para describir cantidades tan grandes de átomos o moléculas.

En la vida cotidiana usamos unidades de conteo como docena (doce objetos) y gruesa (144 objetos) para manejar cantidades moderadamente grandes. En química, la unidad para manejar el número de átomos, iones y moléculas en una muestra de tamaño ordinario es el **mol**, cuya abreviatura también es mol.\* Un mol es la cantidad de materia que contiene tantos objetos (átomos, moléculas o cualquier otro tipo de objetos que estemos considerando) como átomos hay en exactamente 12 g de  $^{12}\text{C}$  isotópicamente puro. Mediante experimentos, los científicos han determinado que este número es  $6.0221421 \times 10^{23}$ . Este número se conoce como **número de Avogadro**, en honor de Amadeo Avogadro (1776-1856), un científico italiano. Para casi todos nuestros fines usaremos un valor de  $6.02 \times 10^{23}$  o  $6.022 \times 10^{23}$  para el número de Avogadro en el presente texto.

Un mol de átomos, un mol de moléculas o un mol de cualquier otra cosa contiene el número de Avogadro de tales objetos:

$$1 \text{ mol de átomos de } ^{12}\text{C} = 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{12}\text{C}$$

$$1 \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ mol de iones NO}_3^- = 6.02 \times 10^{23} \text{ iones NO}_3^-$$

El número de Avogadro es tan grande que es difícil imaginarlo. Si esparciéramos  $6.02 \times 10^{23}$  canicas sobre toda la superficie terrestre, formaríamos una capa de casi 5 km de espesor. Si acomodáramos un número de Avogadro de monedas de un centavo en línea recta, lado a lado, darían la vuelta a la Tierra 300 billones ( $3 \times 10^{14}$ ) de veces.

### EJERCICIO TIPO 3.7

Sin usar una calculadora, ordene las muestras siguientes de menor a mayor número de átomos de carbono: 12 g de  $^{12}\text{C}$ , 1 mol de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $9 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{CO}_2$ .

#### Solución

**Análisis:** Nos dan cantidades de diversas sustancias expresadas en gramos, moles y número de moléculas, y nos piden ordenarlas de menor a mayor número de átomos de C.

**Estrategia:** Para determinar el número de átomos de C en cada muestra, deberemos convertir g de  $^{12}\text{C}$ , moles de  $\text{C}_2\text{H}_2$  y moléculas de  $\text{CO}_2$  a número de átomos de C, empleando la definición de mol y el número de Avogadro.

**Resolución:** Un mol se define como la cantidad de materia que contiene tantos átomos, moléculas, etc. como hay átomos en exactamente 12 g de  $^{12}\text{C}$ . Por tanto, 12 g de  $^{12}\text{C}$  contiene un mol de átomos de C (es decir,  $6.02 \times 10^{23}$  átomos de C). En 1 mol de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , hay  $6 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Dado que cada molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$  contiene dos átomos de C, esta muestra contiene  $12 \times 10^{23}$  átomos de C. Dado que cada molécula de  $\text{CO}_2$  contiene un átomo de C, la muestra de  $\text{CO}_2$  contiene  $9 \times 10^{23}$  átomos de C. Por tanto, el orden es 12 g de  $^{12}\text{C}$  ( $6 \times 10^{23}$  átomos de C)  $< 9 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{CO}_2$  ( $9 \times 10^{23}$  átomos de C)  $< 1$  mol de  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $12 \times 10^{23}$  átomos de C).

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Sin usar calculadora, ordene las muestras siguientes de menor a mayor número de átomos de O: 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mol de  $\text{CO}_2$ ,  $3 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{O}_3$ .

**Respuesta:** 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$   $< 3 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{O}_3$   $< 1$  mol de  $\text{CO}_2$

\* El término *mol* proviene del vocablo latino *moles*, que significa “una masa”. El término *molécula* es la forma diminutiva de esta palabra y significa “una masa pequeña”.

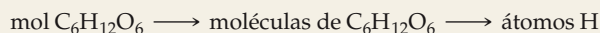
**EJERCICIO TIPO 3.8**

Calcule el número de átomos de H que hay en 0.350 mol de  $C_6H_{12}O_6$ .

**Solución**

**Análisis:** Nos dan tanto la cantidad de la sustancia (0.350 mol) como su fórmula química ( $C_6H_{12}O_6$ ). La incógnita es el número de átomos de H que hay en esta muestra.

**Estrategia:** El número de Avogadro es el factor de conversión entre el número de moles de  $C_6H_{12}O_6$  y el número de moléculas de  $C_6H_{12}O_6$ . Una vez que conozcamos el número de moléculas de  $C_6H_{12}O_6$ , podremos usar la fórmula química, que nos dice que cada molécula de  $C_6H_{12}O_6$  contiene 12 átomos de H. Por tanto, convertiremos moles de  $C_6H_{12}O_6$  a moléculas de  $C_6H_{12}O_6$  y luego determinaremos el número de átomos de H a partir del número de moléculas de  $C_6H_{12}O_6$ :

**Resolución:**

$$\begin{aligned} \text{Átomos de H} &= (0.350 \text{ mol } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right) \left( \frac{12 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula}} \right) \\ &= 2.53 \times 10^{24} \text{ átomos de H} \end{aligned}$$

**Comprobación:** La magnitud de nuestra respuesta es razonable; es un número grande del orden de magnitud del número de Avogadro. También podemos hacer este cálculo aproximado: Multiplicar  $0.35 \times 6 \times 10^{23}$  da aproximadamente  $2 \times 10^{23}$  moléculas. La multiplicación de este resultado por 12 da  $24 \times 10^{23} = 2.4 \times 10^{24}$  átomos de H, que es congruente con el cálculo anterior, más exacto. Dado que se nos pidió el número de átomos de H, las unidades de nuestra respuesta son correctas. Los datos tenían tres cifras significativas, así que nuestra respuesta tiene tres cifras significativas.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Cuántos átomos de oxígeno hay en (a) 0.25 mol de  $Ca(NO_3)_2$  y (b) 1.50 mol de carbonato de sodio?

**Respuestas:** (a)  $9.0 \times 10^{23}$ ; (b)  $2.71 \times 10^{24}$

**Masa molar**

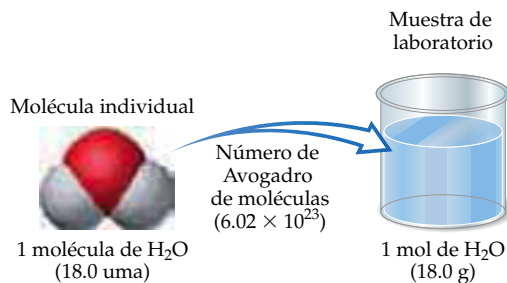
Una docena siempre es el número 12, sea que hablemos de una docena de huevos o de una docena de elefantes. No obstante, es obvio que una docena de huevos no tiene la misma masa que una docena de elefantes. De manera análoga, un mol siempre es *el mismo número* ( $6.02 \times 10^{23}$ ), pero un mol de una sustancia y un mol de otra sustancia distinta tienen *diferente masa*. Comparemos, por ejemplo, un mol de  $^{12}C$  y un mol de  $^{24}Mg$ . Un solo átomo de  $^{12}C$  tiene una masa de 12 uma, pero un solo átomo de  $^{24}Mg$  tiene el doble de masa, 24 uma (con dos cifras significativas). Puesto que un mol siempre tiene el mismo número de partículas, un mol de  $^{24}Mg$  deberá tener el doble de masa que un mol de átomos de  $^{12}C$ . Puesto que un mol de  $^{12}C$  pesa 12 g (por definición), un mol de  $^{24}Mg$  deberá pesar 24 g. Observe que la masa de un solo átomo de un elemento (en uma) es numéricamente igual a la masa (en gramos) de un mol de átomos de ese elemento. Esto es cierto sin importar de qué elemento se trate:

Un átomo de  $^{12}C$  tiene una masa de 12 uma  $\Rightarrow$  un mol de  $^{12}C$  tiene una masa de 12 g

Un átomo de Cl tiene una masa de 35.5 uma  $\Rightarrow$  un mol de Cl tiene una masa de 35.5 g

Un átomo de Au tiene una masa de 197 uma  $\Rightarrow$  un mol de Au tiene una masa de 197 g

Observe que cuando hablamos de un isótopo específico de un elemento, usamos la masa de ese isótopo; en los demás casos, usamos el peso atómico (masa molecular media) del elemento.



▲ **Figura 3.8** La relación entre una sola molécula y su masa, y un mol y su masa, empleando H<sub>2</sub>O como ejemplo.

Existe la misma relación entre el peso fórmula (en uma) y la masa (en gramos) de un mol de otros tipos de sustancias:

1 molécula de H<sub>2</sub>O tiene una masa de 18.0 uma ⇒ un mol de H<sub>2</sub>O tiene una masa de 18.0 g.

1 ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tiene una masa de 62.0 uma ⇒ un mol de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tiene una masa de 62.0 g.

1 unidad de NaCl tiene una masa de 58.5 uma ⇒ un mol de NaCl tiene una masa de 58.5 g.

La figura 3.8 ▲ ilustra la relación entre la masa de una sola molécula de H<sub>2</sub>O y la de un mol de H<sub>2</sub>O.

La masa en gramos de un mol de una sustancia (es decir, la masa en gramos por mol) es su **masa molar**. La masa molar (en g/mol) de cualquier sustancia siempre es numéricamente igual a su peso fórmula (en uma). El NaCl, por ejemplo, tiene una masa molar de 58.5 g/mol. En la tabla 3.2 ▼ se presentan ejemplos adicionales de relaciones molares. En la figura 3.9 ◀ se muestran cantidades de un mol de diversas sustancias comunes.

Las entradas de la tabla 3.2 correspondientes a N y N<sub>2</sub> destacan la importancia de expresar con exactitud la forma química de una sustancia al usar el concepto de mol. Supongamos que leemos que en una reacción dada se produce un mol de nitrógeno. Podríamos interpretar esta frase como que se produce un mol de átomos de nitrógeno (14.0 g). No obstante, si no se dice explícitamente otra cosa, a lo que probablemente se refiere la frase es a un mol de moléculas de nitrógeno, N<sub>2</sub> (28.0 g), porque N<sub>2</sub> es la forma química usual del elemento. A fin de evitar ambigüedades, es importante indicar explícitamente la forma química de la que se está hablando. El uso de la fórmula química N<sub>2</sub> evita la ambigüedad.



▲ **Figura 3.9** Un mol de un sólido, un líquido y un gas. Un mol de NaCl, el sólido, tiene una masa de 58.45 g. Un mol de H<sub>2</sub>O, el líquido, tiene una masa de 18.0 g y ocupa un volumen de 18.0 mL. Un mol de O<sub>2</sub>, el gas, tiene una masa de 32 g y llena un globo cuyo diámetro es de 35 cm.

**TABLA 3.2** Relaciones molares

Nombre	Fórmula	Peso fórmula (uma)	Masa molar (g/mol)	Número y tipo de partículas en 1 mol
Nitrógeno atómico	N	14.0	14.0	$6.022 \times 10^{23}$ átomos de N
Nitrógeno molecular	N <sub>2</sub>	28.0	28.0	$6.022 \times 10^{23}$ moléculas de N <sub>2</sub> $2(6.022 \times 10^{23})$ átomos de N
Plata	Ag	107.9	107.9	$6.022 \times 10^{23}$ átomos de Ag
Iones plata	Ag <sup>+</sup>	107.9 <sup>a</sup>	107.9	$6.022 \times 10^{23}$ iones Ag <sup>+</sup>
Cloruro de bario	BaCl <sub>2</sub>	208.2	208.2	$6.022 \times 10^{23}$ unidades de BaCl <sub>2</sub> $6.022 \times 10^{23}$ iones Ba <sup>2+</sup> $2(6.022 \times 10^{23})$ iones Cl <sup>-</sup>

<sup>a</sup> Recuerde que el electrón tiene masa despreciable; así, los iones y átomos tienen esencialmente la misma masa.

**EJERCICIO TIPO 3.9**

Calcule la masa en gramos de 1.000 mol de glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ .

**Solución**

**Análisis:** Se nos da la fórmula química de la glucosa y se nos pide determinar su masa molar.

**Estrategia:** La masa molar de una sustancia se obtiene sumando los pesos atómicos de sus átomos.

**Resolución:**

$$\begin{array}{rcl} 6 \text{ C átomos} & = & 6(12.0) = 72.0 \text{ uma} \\ 12 \text{ H átomos} & = & 12(1.0) = 12.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ O átomos} & = & 6(16.0) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ & & 180.0 \text{ uma} \end{array}$$

Puesto que la glucosa tiene un peso fórmula de 180.0 uma, un mol de esta sustancia tiene una masa de 180.0 g. En otras palabras,  $C_6H_{12}O_6$  tiene una masa molar de 180.0 g/mol.

**Comprobación:** La magnitud de nuestra respuesta parece razonable, y g/mol es la unidad correcta para la masa molar.

**Comentario:** La glucosa también se conoce como dextrosa y como azúcar de la sangre. Se le encuentra ampliamente en la naturaleza; por ejemplo, es componente de la miel de abeja y de muchos frutos. Los otros tipos de azúcares utilizados como alimento se deben convertir en glucosa en el estómago o en el hígado para que el organismo pueda usarlos como fuente de energía. Como la glucosa no requiere conversión, a menudo se administra por vía intravenosa a pacientes que requieren un nutrimento inmediato.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la masa molar de  $Ca(NO_3)_2$ .

**Respuesta:** 164.1 g/mol

**Interconversión de masas, moles y números de partículas**

Es común tener que realizar conversiones de masa a moles y de moles a masa en cálculos en los que se usa el concepto de mol. Estos cálculos se facilitan si se aplica análisis dimensional, como se muestra en los EJERCICIOS TIPO 3.10 y 3.11.

**EJERCICIO TIPO 3.10**

Calcule el número de moles de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) que hay en 5.380 g de esta sustancia.

**Solución**

**Análisis:** Se nos da el número de gramos de  $C_6H_{12}O_6$  y se nos pide calcular el número de moles.

**Estrategia:** La masa molar de una sustancia proporciona el factor de conversión para convertir gramos a moles. La masa molar de  $C_6H_{12}O_6$  es de 180.0 g/mol (EJERCICIO TIPO 3.9).

**Resolución:** Empleando 1 mol de  $C_6H_{12}O_6 = 180.0$  g/mol como factor de conversión, tenemos

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (5.380 \text{ g } \cancel{C_6H_{12}O_6}) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } \cancel{C_6H_{12}O_6}} \right) = 0.02989 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

**Comprobación:** Ya que 5.380 g es menor que la masa molar, es razonable que nuestra respuesta sea menor que 1 mol. Las unidades de nuestra respuesta (mol) son apropiadas. Los datos originales tenían cuatro cifras significativas, así que nuestra respuesta tiene cuatro cifras significativas.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Cuántos moles de bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ) están presentes en 508 g de esta sustancia?

**Respuesta:** 6.05 mol de  $NaHCO_3$



**EJERCICIO TIPO 3.11**

Calcule la masa, en gramos, de 0.433 mol de nitrato de calcio.

**Solución**

**Análisis:** Se nos da el número de moles de nitrato de calcio y se nos pide calcular la masa de la muestra en gramos.

**Estrategia:** Para convertir moles a gramos necesitamos la masa molar, misma que podemos calcular a partir de la fórmula química y los pesos atómicos.

**Resolución:** Puesto que el ion calcio es  $\text{Ca}^{2+}$  y el ion nitrato es  $\text{NO}_3^-$ , el nitrato de calcio es  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Si sumamos los pesos atómicos de los elementos del compuesto obtenemos un peso formular de 164.1 uma. Utilizando 1 mol de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164.1 \text{ g}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  para escribir el factor de conversión apropiado, tenemos

$$\text{Gramos de Ca(NO}_3)_2 = 0.433 \text{ mol Ca(NO}_3)_2 \left( \frac{164.1 \text{ g Ca(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ca(NO}_3)_2} \right) = 71.1 \text{ g Ca(NO}_3)_2$$

**Comprobación:** El número de moles es menor que 1, así que el número de gramos debe ser menor que la masa molar, 164.1 g. Si usamos números redondeados para estimar, tenemos  $0.5 \times 150 = 75 \text{ g}$ . Por tanto, la magnitud de nuestra respuesta es razonable. Tanto las unidades (g) como el número de cifras significativas (3) son correctos.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la masa, en gramos, de (a) 6.33 mol de  $\text{NaHCO}_3$  y (b)  $3.0 \times 10^{-5}$  mol de ácido sulfúrico.

**Respuestas:** (a) 532 g; (b)  $2.9 \times 10^{-3}$  g

El concepto de mol es el puente entre las masas y los números de partículas. Para ilustrar cómo podemos interconvertir masas y números de partículas, calculemos el número de átomos de cobre que hay en una moneda tradicional de un centavo de dólar. La moneda pesa 3 g, y supondremos que es 100% cobre:

$$\begin{aligned} \text{Átomos de Cu} &= (3 \text{ g Cu}) \left( \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.5 \text{ g Cu}} \right) \left( \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) \\ &= 3 \times 10^{22} \text{ átomos Cu} \end{aligned}$$

Observe cómo el análisis dimensional (Sección 1.6) ofrece una ruta directa para pasar de gramos a número de átomos. La masa molar y el número de Avogadro se emplean como factores de conversión para convertir gramos  $\rightarrow$  moles  $\rightarrow$  átomos. Advierta también que nuestra respuesta es un número muy grande. Siempre que calculemos el número de átomos, moléculas o iones en una muestra ordinaria de materia, deberemos esperar una respuesta muy grande. En contraste, el número de moles en una muestra normalmente será mucho más pequeño, con frecuencia menor que 1. El procedimiento general para interconvertir masa y número de unidades formulars (átomos, moléculas, iones o lo que sea que la fórmula química represente) de una sustancia se resume en la figura 3.10 ▼.



▲ **Figura 3.10** Bosquejo del procedimiento empleado para interconvertir la masa de una sustancia en gramos y el número de unidades formulars de esa sustancia. El número de moles de la sustancia está en el centro del cálculo; por ello, podemos ver el concepto de mol como el puente entre la masa de una sustancia y el número de unidades formulars.

**EJERCICIO TIPO 3.12**

¿Cuántas moléculas de glucosa hay en 5.23 g de  $C_6H_{12}O_6$ ?

**Solución**

**Análisis:** Se nos da el número de gramos de glucosa y su fórmula química, y se nos pide calcular el número de moléculas de glucosa.

**Estrategia:** La estrategia para determinar el número de moléculas en una cantidad dada de una sustancia se resume en la figura 3.10. Debemos convertir 5.23 g de  $C_6H_{12}O_6$  a moles de  $C_6H_{12}O_6$ , que entonces podremos convertir a moléculas de  $C_6H_{12}O_6$ . La primera conversión emplea la masa molar de  $C_6H_{12}O_6$ :  $1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 = 180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6$ . La segunda conversión emplea el número de Avogadro.

**Resolución:**

Moléculas de  $C_6H_{12}O_6$

$$= (5.23 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) \left( \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right)$$

$$= 1.75 \times 10^{22} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6$$

**Comprobación:** La magnitud de la respuesta es razonable. Partimos de una masa menor que un mol, así que deberá haber menos de  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas. Podemos estimar la respuesta:  $5/200 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ;  $2.5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{23} = 15 \times 10^{21} = 1.5 \times 10^{22}$  moléculas. Las unidades (moléculas) y las cifras significativas (3) son apropiadas.

**Comentario:** Si también nos pidieran el número de átomos de un elemento en particular, necesitaríamos un factor adicional para convertir el número de moléculas en el número de átomos. Por ejemplo, hay seis átomos de O en una molécula de  $C_6H_{12}O_6$ . Por tanto, el número de átomos de O en la muestra es

$$\text{Átomos de O} = (1.75 \times 10^{22} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{6 \text{ átomos de O}}{1 \text{ moléculas } C_6H_{12}O_6} \right)$$

$$= 1.05 \times 10^{23} \text{ átomos de O}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) ¿Cuántas moléculas de ácido nítrico hay en 4.20 g de  $HNO_3$ ? (b) ¿Cuántos átomos de O hay en esta muestra?

**Respuestas:** (a)  $4.01 \times 10^{22}$  moléculas de  $HNO_3$ ; (b)  $1.20 \times 10^{23}$  átomos de O

## 3.5 Fórmulas empíricas a partir de análisis

La fórmula empírica de una sustancia indica el número relativo de los átomos de cada elemento que contiene. Así, la fórmula  $H_2O$  indica que el agua contiene dos átomos de H por cada átomo de O. Esta relación también es válida en el nivel molar; por tanto, 1 mol de  $H_2O$  contiene 2 mol de átomos de H y 1 mol de átomos de O. A la inversa, la relación entre los números de moles de cada elemento en un compuesto da los subíndices de la fórmula empírica del compuesto. Así, el concepto de mol permite calcular las fórmulas empíricas de las sustancias químicas, como se ilustra con los ejemplos siguientes.


El mercurio forma un compuesto con cloro que tiene 73.9% en masa de mercurio y 26.1% en masa de cloro. Esto implica que si tuviéramos una muestra de 100.0 g del sólido, contendría 73.9 g de mercurio (Hg) y 26.1 g de cloro (Cl). (Podemos usar cualquier tamaño de muestra en los problemas de este tipo, pero generalmente usaremos 100.0 g para facilitar el cálculo de la masa a partir del porcentaje.) Después de usar los pesos atómicos de los elementos para obtener las masas molares, calculamos el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$(73.9 \text{ g Hg}) \left( \frac{1 \text{ mol Hg}}{200.6 \text{ g Hg}} \right) = 0.368 \text{ mol Hg}$$

$$(26.1 \text{ g Cl}) \left( \frac{1 \text{ mol Cl}}{35.5 \text{ g Cl}} \right) = 0.735 \text{ mol Cl}$$

A continuación dividimos el número más grande de moles (0.735) entre el más pequeño (0.368) para obtener una relación Cl:Hg de 1.99:1:

$$\frac{\text{moles de Cl}}{\text{moles de Hg}} = \frac{0.735 \text{ mol Cl}}{0.368 \text{ mol Hg}} = \frac{1.99 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol Hg}}$$

A causa de errores experimentales, es posible que los resultados no produzcan números enteros para las relaciones molares. El número 1.99 es muy cercano a 2, y podemos concluir sin temor que la fórmula para el compuesto es  $\text{HgCl}_2$ . Ésta es la fórmula más simple, o empírica, porque utiliza como subíndices el conjunto de enteros más pequeños que expresa las *proporciones* correctas de los átomos presentes.  (Sección 2.6) El procedimiento general para determinar las fórmulas empíricas se bosqueja en la figura 3.11 ►.

### EJERCICIO TIPO 3.13

El ácido ascórbico (vitamina C) contiene 40.92% en masa de C, 4.58% en masa de H y 54.50% en masa de O. Determine la fórmula empírica del ácido ascórbico.

#### Solución

**Análisis:** Se nos dan los porcentajes en masa de los elementos en el ácido ascórbico y se nos pide la fórmula empírica.

**Estrategia:** La estrategia para determinar la fórmula empírica de una sustancia a partir de su composición elemental implica los cuatro pasos que se dan en la figura 3.11.

**Resolución:** Primero suponemos, por sencillez, que tenemos exactamente 100 g del material (aunque podríamos usar cualquier cantidad). En 100 g de ácido ascórbico tenemos

40.92 g C, 4.58 g H, y 54.50 g O.

Segundo, calculamos el número de moles de cada elemento en esta muestra:

$$\text{Moles de C} = (40.92 \text{ g C}) \left( \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 3.407 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (4.58 \text{ g H}) \left( \frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} \right) = 4.54 \text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (54.50 \text{ g O}) \left( \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} \right) = 3.406 \text{ mol O}$$

Tercero, determinamos la proporción entera de moles más simple dividiendo cada número de moles entre el número más pequeño de moles, 3.406:

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} = 1.000 \quad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \quad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1.000$$

La relación para H se aleja demasiado de 1 para atribuir la diferencia a errores experimentales; de hecho, es muy cercana a  $1\frac{1}{3}$ . Esto sugiere que, si multiplicamos las proporciones por 3, obtendremos números enteros:

$$\text{C:H:O} = 3(1:1.33:1) = 3:4:3$$

Las proporciones molares enteras nos dan los subíndices de la fórmula empírica. Así, la fórmula empírica es

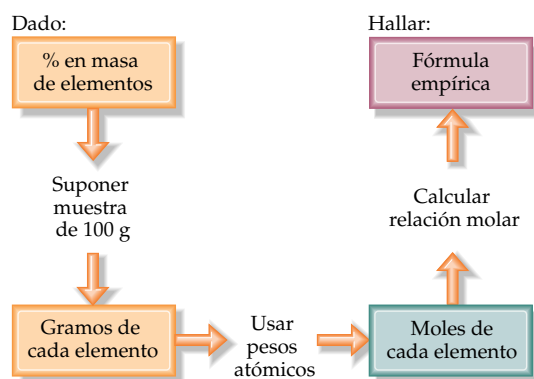


**Comprobación:** Es tranquilizador ver que los subíndices son números enteros de tamaño moderado. De otra forma, no tendríamos muchas bases para juzgar qué tan razonable es nuestra respuesta.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se determina que una muestra de 5.325 g de benzoato de metilo, un compuesto empleado en la elaboración de perfumes, contiene 3.758 g de carbono, 0.316 g de hidrógeno y 1.251 g de oxígeno. Obtenga la fórmula empírica de esta sustancia.

**Respuesta:**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$



◀ **Figura 3.11** Bosquejo del procedimiento empleado para calcular la fórmula empírica de una sustancia a partir de su composición porcentual. El procedimiento también se resume como “porcentaje a masa, masa a moles, dividir entre pequeño, multiplicar a entero”.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
 Determinación de fórmula molecular:  $C_8H_6O$   
**(Molecular Formula Determination:  $C_8H_6O$ )**

### Fórmula molecular a partir de la fórmula empírica

La fórmula que se obtiene a partir de composiciones porcentuales siempre es la fórmula empírica. Podemos obtener la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica si conocemos el peso molecular del compuesto. *Los subíndices de la fórmula molecular de una sustancia siempre son múltiplos enteros de los subíndices correspondientes en su fórmula empírica.* ∞ (Sección 2.6) Obtenemos el múltiplo comparando el peso fórmula empírico con el peso molecular. Por ejemplo, en el EJERCICIO TIPO 3.13, calculamos que la fórmula empírica del ácido ascórbico es  $C_3H_4O_3$ , lo que nos da un peso fórmula empírico de  $3(12.0 \text{ uma}) + 4(1.0 \text{ uma}) + 3(16.0 \text{ uma}) = 88 \text{ uma}$ . El peso molecular determinado experimentalmente es de  $176 \text{ uma}$ . Así pues, la molécula tiene el doble de masa ( $176/88.0 = 2.00$ ) y por tanto deberá tener el doble de átomos que los indicados en la fórmula empírica. Los subíndices de la fórmula empírica deberán multiplicarse por 2 para obtener la fórmula molecular:  $C_6H_8O_6$ .

#### EJERCICIO TIPO 3.14

El mesitileno, un hidrocarburo que está presente en pequeñas cantidades en el petróleo crudo, tiene la fórmula empírica  $C_3H_4$ . El peso molecular de esta sustancia, determinado experimentalmente, es de  $121 \text{ uma}$ . Determine la fórmula molecular del mesitileno.

#### Solución

**Análisis:** Se nos da la fórmula empírica y el peso molecular del mesitileno y se nos pide determinar su fórmula molecular.

**Estrategia:** Los subíndices de una fórmula molecular son múltiplos enteros de los subíndices de su fórmula empírica. Para determinar el múltiplo apropiado, debemos comparar el peso molecular con el peso fórmula de la fórmula empírica.

**Resolución:** Primero, calculamos el peso fórmula de la fórmula empírica,  $C_3H_4$ :

$$3(12.0 \text{ uma}) + 4(1.0 \text{ uma}) = 40.0 \text{ uma}$$

Ahora, dividimos el peso molecular entre el peso fórmula empírico, para obtener el factor por el que multiplicaremos los subíndices de  $C_3H_4$ :

$$\frac{\text{peso molecular}}{\text{peso fórmula}} = \frac{121}{40.0} = 3.02$$

Sólo tienen sentido físico las proporciones enteras, porque debemos manejar átomos enteros. El 3.02 en este caso es el resultado de un pequeño error experimental en el peso molecular. Por tanto, multiplicamos cada uno de los subíndices de la fórmula empírica por 3 para obtener la fórmula molecular,  $C_9H_{12}$ .

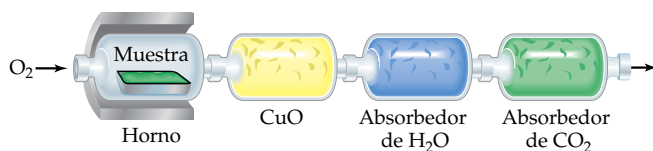
**Comprobación:** Tenemos confianza en el resultado porque al dividir el peso molecular entre el peso fórmula obtenemos un número casi entero.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El etilenglicol, la sustancia empleada en los anticongelantes para automóvil, se compone de 38.7% en masa de C, 9.7% en masa de H y 51.6% en masa de O. Su masa molar es de  $62.1 \text{ g/mol}$ . (a) Determine la fórmula empírica del etilenglicol. (b) Determine la fórmula molecular.

**Respuestas:** (a)  $CH_3O$ ; (b)  $C_2H_6O_2$


► **Figura 3.12** Aparato para determinar los porcentajes de carbono e hidrógeno en un compuesto. El óxido de cobre ayuda a oxidar los restos de carbono y monóxido de carbono a dióxido de carbono, y a oxidar el hidrógeno a agua.



### Análisis por combustión

La fórmula empírica de un compuesto se basa en experimentos que dan el número de moles de cada elemento en una muestra del compuesto. Es por ello que usamos el término “empírico”, que significa “basado en observaciones y experimentos”. Los químicos han ideado varias técnicas experimentales para determinar la fórmula empírica de los compuestos. Una de ellas es el análisis por combustión, que suele utilizarse con compuestos que contienen principalmente carbono e hidrógeno.

Cuando un compuesto que contiene carbono e hidrógeno se quema totalmente en un aparato como el que se muestra en la figura 3.12 ▲, todo el carbono del compuesto se convierte en  $\text{CO}_2$  y todo el hidrógeno se convierte en  $\text{H}_2\text{O}$ . (Sección 3.2) Las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  producidas se pueden medir determinando el aumento en la masa de los absorbentes de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Después, podemos usar las masas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  para determinar las cantidades de C y H en el compuesto original, y por ende, la fórmula empírica. Si está presente un tercer elemento en el compuesto, su masa puede determinarse restando a la masa original del compuesto las masas de C y H. El EJERCICIO TIPO 3.15 ilustra la determinación de la fórmula empírica de un compuesto que contiene C, H y O.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Reducción de  $\text{CuO}$   
(Reduction of  $\text{CuO}$ )

#### EJERCICIO TIPO 3.15

El alcohol isopropílico, una sustancia que se vende como alcohol para fricciones, se compone de C, H y O. La combustión de 0.255 g de alcohol isopropílico produce 0.561 g de  $\text{CO}_2$  y 0.306 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Determine la fórmula empírica del alcohol isopropílico.

#### Solución

**Análisis:** Nos dan las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que se producen cuando se quema cierta cantidad de alcohol isopropílico. Debemos usar esta información para determinar la fórmula empírica del alcohol isopropílico, para lo cual es necesario calcular el número de moles de C, H y O en la muestra.

**Estrategia:** Podemos usar el concepto de mol para calcular el número de gramos de C presentes en el  $\text{CO}_2$  y el número de gramos de H presentes en el  $\text{H}_2\text{O}$ . Éstas son las cantidades de C y H presentes en el alcohol isopropílico antes de la combustión. El número de gramos de O en el compuesto es igual a la masa del alcohol isopropílico menos la suma de las masas de C y de H. Una vez que tengamos el número de gramos de C, H y O en la muestra, podremos proceder como en el EJERCICIO TIPO 3.13: calcular el número de moles de cada elemento y determinar la proporción molar, que da los subíndices de la fórmula empírica.

**Resolución:** Para calcular el número de gramos de C, primero usamos la masa molar del  $\text{CO}_2$ ,  $1 \text{ mol } \text{CO}_2 = 44.0 \text{ g } \text{CO}_2$ , para convertir gramos de  $\text{CO}_2$  a moles de  $\text{CO}_2$ . Puesto que sólo hay un átomo de C en cada molécula de  $\text{CO}_2$ , hay 1 mol de átomos de C por mol de moléculas de  $\text{CO}_2$ . Este hecho nos permite convertir los moles de  $\text{CO}_2$  en moles de C. Por último, usamos la masa molar de C,  $1 \text{ mol } \text{C} = 12.0 \text{ g } \text{C}$ , para convertir moles de C en gramos de C. Combinando los tres factores de conversión, tenemos

$$\text{Gramos de C} = (0.561 \text{ g } \text{CO}_2) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44.0 \text{ g } \text{CO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \right) \left( \frac{12.0 \text{ g } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{C}} \right) = 0.153 \text{ g } \text{C}$$

El cálculo del número de gramos de H a partir de los gramos de  $\text{H}_2\text{O}$  es similar, aunque debemos recordar que hay 2 moles de átomos de H por cada mol de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\text{Gramos de H} = (0.306 \text{ g } \text{H}_2\text{O}) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18.0 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{1.01 \text{ g } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}} \right) = 0.0343 \text{ g } \text{H}$$

La masa total de la muestra, 0.255 g, es la suma de las masas de C, H y O. Por tanto, podemos calcular la masa de O así:

$$\begin{aligned} \text{Masa de O} &= \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H}) \\ &= 0.255 \text{ g} - (0.153 \text{ g} + 0.0343 \text{ g}) = 0.068 \text{ g O} \end{aligned}$$

Ahora calculamos el número de moles de C, H y O en la muestra:

$$\text{Moles de C} = (0.153 \text{ g C}) \left( \frac{1 \text{ mol C}}{12.0 \text{ g C}} \right) = 0.0128 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (0.0343 \text{ g H}) \left( \frac{1 \text{ mol H}}{1.01 \text{ g H}} \right) = 0.0340 \text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (0.068 \text{ g O}) \left( \frac{1 \text{ mol O}}{16.0 \text{ g O}} \right) = 0.0043 \text{ mol O}$$

Para obtener la fórmula empírica, debemos comparar el número relativo de moles de cada elemento en la muestra. Este número se obtiene dividiendo cada número de moles entre el número más pequeño, 0.0043. La relación molar C:H:O así obtenida es 2.98:7.91:1. Los dos primeros números son muy cercanos a los números enteros 3 y 8, lo que da la fórmula empírica  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

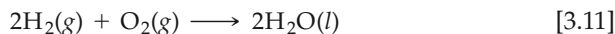
#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) El ácido caproico, al que se debe el tufo de los calcetines sucios, se compone de átomos de C, H y O. La combustión de una muestra de 0.225 g de este compuesto produce 0.512 g de  $\text{CO}_2$  y 0.209 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Determine la fórmula empírica del ácido caproico. (b) El ácido caproico tiene una masa molar de 116 g/mol. Determine su fórmula molecular.

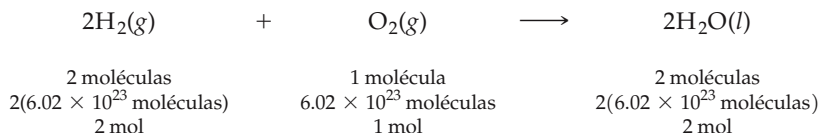
**Respuestas:** (a)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ; (b)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

## 3.6 Información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas

El concepto de mol nos permite aprovechar, en un nivel macroscópico práctico, la información cuantitativa contenida en una ecuación química balanceada. Consideremos la siguiente ecuación balanceada:



Los coeficientes nos dicen que dos moléculas de  $\text{H}_2$  reaccionan con cada molécula de  $\text{O}_2$  para formar dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se sigue que los números relativos de moles son idénticos a los números relativos de moléculas:



Los coeficientes de una ecuación química balanceada se pueden interpretar como los números relativos de moléculas (o unidades formulares) que intervienen en la reacción y también como los números relativos de moles.

Las cantidades 2 mol  $\text{H}_2$ , 1 mol  $\text{O}_2$  y 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , dadas por los coeficientes de la ecuación 3.11, se denominan *cantidades estequiométricamente equivalentes*. La relación entre estas cantidades se puede representar como:



donde el símbolo  $\approx$  significa "estequiométricamente equivalente a". En otras palabras, la ecuación 3.11 dice que 2 mol de  $\text{H}_2$  y 1 mol de  $\text{O}_2$  forman 2 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ . Estas relaciones estequiométricas pueden servir para obtener factores de conversión

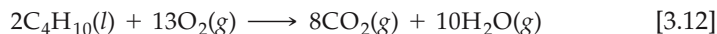
que relacionen las cantidades de reactivos y productos en una reacción química. Por ejemplo, el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  que se producen a partir de 1.57 mol de  $\text{O}_2$  se puede calcular así:

$$\text{Moles de H}_2\text{O} = (1.57 \text{ mol O}_2) \left( \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol O}_2} \right) = 3.14 \text{ mol H}_2\text{O}$$



Ejercicios con el CD-ROM  
Cálculo de estequiometría  
(Stoichiometry Calculation)

Como ejemplo adicional, consideremos la combustión de butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , el combustible de los encendedores desechables:



Calculemos la masa de  $\text{CO}_2$  que se produce al quemar 1.00 g de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Los coeficientes de la ecuación 3.12 nos dan la relación que existe entre la cantidad de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  consumida y la cantidad de  $\text{CO}_2$  producida:  $2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \approx 8 \text{ mol CO}_2$ . Sin embargo, para poder utilizar esta relación debemos usar la masa molar de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  para convertir gramos de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  a moles de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Dado que  $1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} = 58.0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}$ , tenemos

$$\begin{aligned} \text{Moles de C}_4\text{H}_{10} &= (1.00 \text{ g C}_4\text{H}_{10}) \left( \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58.0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \right) \\ &= 1.72 \times 10^{-2} \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \end{aligned}$$

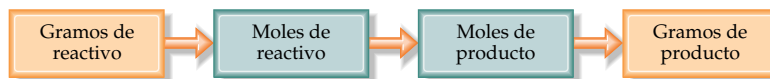
Ahora podemos usar el factor estequiométrico de la ecuación balanceada,  $2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \approx 8 \text{ mol CO}_2$ , para calcular los moles de  $\text{CO}_2$ :

$$\begin{aligned} \text{Moles de CO}_2 &= (1.72 \times 10^{-2} \text{ mol C}_4\text{H}_{10}) \left( \frac{8 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right) \\ &= 6.88 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \end{aligned}$$

Por último, podemos calcular la masa del  $\text{CO}_2$  en gramos utilizando la masa molar del  $\text{CO}_2$  ( $1 \text{ mol CO}_2 = 44.0 \text{ g CO}_2$ ):

$$\begin{aligned} \text{Gramos de CO}_2 &= (6.88 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2) \left( \frac{44.0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) \\ &= 3.03 \text{ g CO}_2 \end{aligned}$$

Así pues, la secuencia de conversión es

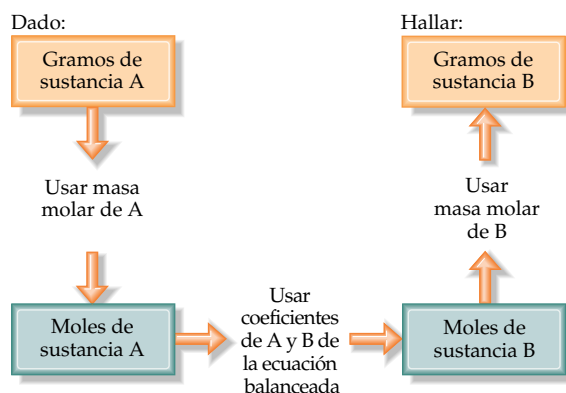


Estos pasos se pueden combinar en una sola secuencia de factores:

$$\begin{aligned} \text{Gramos de CO}_2 &= (1.00 \text{ g C}_4\text{H}_{10}) \left( \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58.0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \right) \left( \frac{8 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right) \left( \frac{44.0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) \\ &= 3.03 \text{ g CO}_2 \end{aligned}$$

De forma análoga, podemos calcular la cantidad de  $\text{O}_2$  consumida o de  $\text{H}_2\text{O}$  producida en esta reacción. Para calcular la cantidad de  $\text{O}_2$  consumida, nos basamos una vez más en los coeficientes de la ecuación balanceada para obtener el factor estequiométrico apropiado:  $2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \approx 13 \text{ mol O}_2$ :

$$\begin{aligned} \text{Gramos O}_2 &= (1.00 \text{ g C}_4\text{H}_{10}) \left( \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58.0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \right) \left( \frac{13 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right) \left( \frac{32.0 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \right) \\ &= 3.59 \text{ g O}_2 \end{aligned}$$



◀ **Figura 3.13** Bosquejo del procedimiento que se sigue para calcular el número de gramos de un reactivo consumido o de un producto formado en una reacción, partiendo del número de gramos de uno de los otros reactivos o productos.

En la figura 3.13 ▲ se resume la estrategia general empleada para calcular las cantidades de sustancias consumidas o producidas en reacciones químicas. La ecuación química balanceada nos da los números relativos de moles de reactivos y productos que intervienen en la reacción.

### EJERCICIO TIPO 3.16

Determine cuántos gramos de agua se producen en la oxidación de 1.00 g de glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ .



#### Solución

**Análisis:** Se nos da la masa de glucosa, un reactivo, y se nos pide determinar la masa del agua producida en la ecuación dada.

**Estrategia:** La estrategia general, bosquejada en la figura 3.13, implica tres pasos. Primero, la cantidad de  $C_6H_{12}O_6$  se debe convertir de gramos a moles. Luego podemos usar la ecuación balanceada, que relaciona los moles de  $C_6H_{12}O_6$  y los moles de  $H_2O$ :  $1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cong 6 \text{ mol } H_2O$ . Por último, los moles de  $H_2O$  se deben convertir a gramos.

**Resolución:** Primero usamos la masa molar de  $C_6H_{12}O_6$  para convertir de gramos de  $C_6H_{12}O_6$  a moles de  $C_6H_{12}O_6$ :

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right)$$

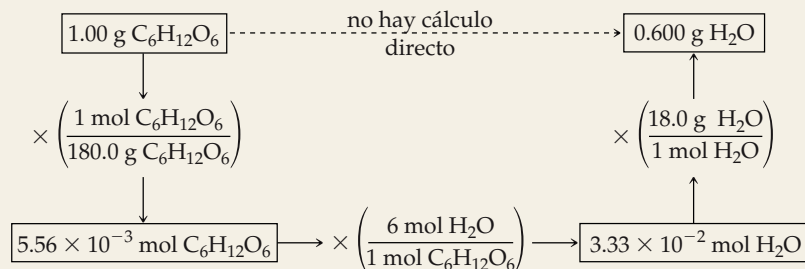
Segundo, usamos la ecuación química balanceada para convertir moles de  $C_6H_{12}O_6$  a moles de  $H_2O$ :

$$\text{Moles de } H_2O = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) \left( \frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right)$$

Tercero, usamos la masa molar del  $H_2O$  para convertir de moles de  $H_2O$  a gramos de  $H_2O$ :

$$\begin{aligned} \text{Gramos de } H_2O &= (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) \left( \frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right) \left( \frac{18.0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \right) \\ &= 0.600 \text{ g } H_2O \end{aligned}$$

Los pasos se pueden resumir en un diagrama como el de la figura 3.13:





**Comprobación:** Una estimación de la magnitud de la respuesta,  $18/180 = 0.1$  y  $0.1 \times 6 = 0.6$ , concuerda con el cálculo exacto. Las unidades, gramos de  $\text{H}_2\text{O}$ , son correctas. Los datos iniciales tenían tres cifras significativas, así que las tres cifras significativas de la respuesta son correctas.

**Comentario:** Una persona común ingiere 2 L de agua al día y elimina 2.4 L. La diferencia entre 2 L y 2.4 L se produce en el metabolismo de los alimentos, como la oxidación de glucosa. (*Metabolismo* es un término general que se emplea para describir todos los procesos químicos vitales de un animal o de una planta.) La rata del desierto (rata canguro), en cambio, aparentemente nunca bebe agua. Sobrevive con el agua metabólica.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La descomposición de  $\text{KClO}_3$  se usa comúnmente en el laboratorio para preparar cantidades pequeñas de  $\text{O}_2$ :  $2\text{KClO}_3(s) \longrightarrow 2\text{KCl}(s) + 3\text{O}_2(g)$ . ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se pueden preparar a partir de 4.50 g de  $\text{KClO}_3$ ?

**Respuesta:** 1.77 g



### La química en acción El $\text{CO}_2$ y el efecto invernadero

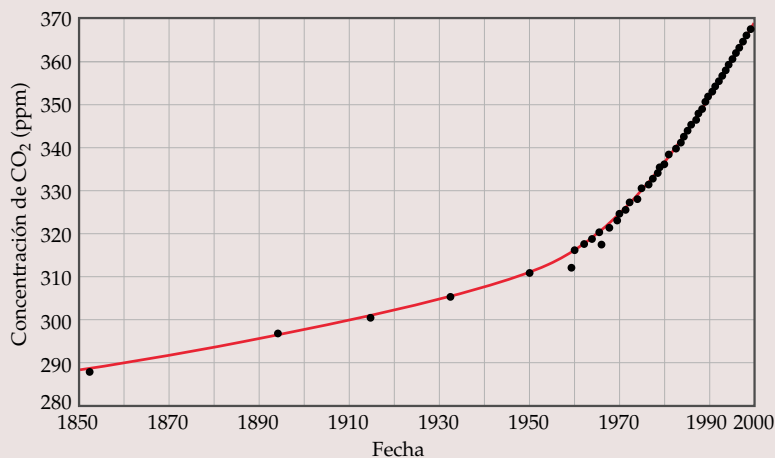
La hulla y el petróleo suministran los combustibles que usamos para generar electricidad e impulsar nuestra maquinaria industrial. Estos combustibles se componen primordialmente de hidrocarburos y otras sustancias que contienen carbono. Como hemos visto, la combustión de 1.00 g de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  produce 3.03 g de  $\text{CO}_2$ . De forma similar, un galón (3.78 L) de gasolina (densidad = 0.70 g/mL y composición aproximada  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) produce unos 8 kg (18 lb) de  $\text{CO}_2$ . La quema de tales combustibles libera cerca de 20,000 millones de toneladas de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera cada año.

Gran parte del  $\text{CO}_2$  es absorbido por los océanos o utilizado por las plantas en la fotosíntesis. No obstante, estamos generando  $\text{CO}_2$  con mucha mayor rapidez que aquella con la que se está absorbiendo. Los químicos han vigilado las concentraciones atmosféricas de  $\text{CO}_2$  desde 1958. Los análisis de aire atrapado en núcleos de hielo tomados de la Antártida y Groenlandia nos permiten determinar los niveles de  $\text{CO}_2$  atmosférico durante los últimos 160,000 años.

Estas mediciones revelan que el nivel de  $\text{CO}_2$  se mantuvo muy constante desde la última edad de hielo, hace unos 10,000 años, hasta alrededor del inicio de la Revolución Industrial, hace unos 300 años. Desde entonces, la concentración de  $\text{CO}_2$  ha aumentado en casi un 25% (Figura 3.14 ▼).

Aunque el  $\text{CO}_2$  es un componente menor de la atmósfera, desempeña un papel importante porque absorbe calor radiante y actúa de forma parecida a los cristales de un invernadero. Por esta razón, solemos llamar al  $\text{CO}_2$  y otros gases que atrapan el calor “gases de invernadero”, y llamamos al calentamiento causado por estos gases *efecto invernadero*. Algunos científicos opinan que la acumulación de  $\text{CO}_2$  y otros gases que atrapan el calor ha comenzado a modificar el clima de nuestro planeta. Otros señalan que los factores que afectan el clima son complejos y todavía no se entienden bien.

Examinaremos el efecto invernadero con mayor detalle en el Capítulo 18.



▲ **Figura 3.14** La concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico en los últimos 140 años. Los datos previos a 1958 se obtuvieron de análisis de aire atrapado en burbujas en hielo glacial. La concentración en ppm (escala vertical) es el número de moléculas de  $\text{CO}_2$  por cada millón ( $10^6$ ) moléculas de aire.

**EJERCICIO TIPO 3.17**

En los vehículos espaciales se utiliza hidróxido de litio sólido para eliminar el dióxido de carbono exhalado. El hidróxido de litio reacciona con el dióxido de carbono gaseoso formando carbonato de sodio sólido y agua líquida. ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono puede absorber 1.00 g de hidróxido de litio?

**Solución**

**Análisis:** Se nos da una descripción verbal de una reacción y se nos pide calcular el número de gramos de dióxido de carbono que reaccionan con 1.00 g de hidróxido de litio.

**Estrategia:** Podemos usar la descripción verbal de la reacción para escribir una ecuación balanceada:



Se dan los gramos de LiOH y se pide calcular los gramos de CO<sub>2</sub>. Esto puede lograrse mediante la siguiente serie de conversiones: gramos de LiOH  $\longrightarrow$  moles de LiOH  $\longrightarrow$  moles de CO<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  gramos de CO<sub>2</sub>. La conversión de gramos de LiOH a moles de LiOH requiere el peso formular de esta sustancia (6.94 + 16.00 + 1.01 = 23.95). La conversión de moles de LiOH a moles de CO<sub>2</sub> se basa en la ecuación química balanceada: 2 mol LiOH  $\approx$  1 mol CO<sub>2</sub>. Para convertir el número de moles de CO<sub>2</sub> a gramos deberemos usar el peso formular del CO<sub>2</sub>: 12.01 + 2(16.00) = 44.01.

**Resolución:**

$$(1.00 \text{ g LiOH}) \left( \frac{1 \text{ mol LiOH}}{23.95 \text{ g LiOH}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol LiOH}} \right) \left( \frac{44.01 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = 0.919 \text{ g CO}_2$$

**Comprobación:** Vemos que  $23.95 \approx 24$ ;  $24 \times 2 = 48$  y  $44/48$  es un poco menor que 1. Por tanto, la magnitud de la respuesta es razonable con base en la cantidad inicial de LiOH; las cifras significativas y las unidades también son apropiadas.

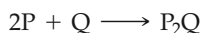
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

El propano, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, es un combustible común que se emplea para cocinar y para calefacción casera. ¿Qué masa de O<sub>2</sub> se consume en la combustión de 1.00 g de propano?

**Respuesta:** 3.64 g

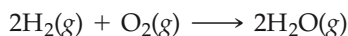
## 3.7 Reactivos limitantes

Supongamos que queremos preparar emparedados empleando una rebanada de queso y dos rebanadas de pan por emparedado. Si usamos P = pan y Q = queso, y P<sub>2</sub>Q = emparedado, podremos representar como ecuación química la receta para hacer un emparedado:



Si tenemos 10 rebanadas de pan y 7 rebanadas de queso, sólo podremos preparar cinco emparedados antes de quedarnos sin pan, y nos sobrarán dos rebanadas de queso. La cantidad de pan con que se cuenta limita el número de emparedados.

Se presenta una situación análoga en las reacciones químicas cuando uno de los reactivos se agota antes que los demás. La reacción se detiene tan pronto como se consume totalmente cualquiera de los reactivos, y quedan los reactivos en exceso como sobrantes. Supongamos, por ejemplo, que tenemos una mezcla de 10 mol H<sub>2</sub> y 7 mol O<sub>2</sub>, y que la hacemos reaccionar para formar agua:



Dado que 2 mol H<sub>2</sub>  $\approx$  1 mol O<sub>2</sub>, el número de moles de O<sub>2</sub> que se necesitan para reaccionar con todo el H<sub>2</sub> es

$$\text{Moles de O}_2 = (10 \text{ mol H}_2) \left( \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol H}_2} \right) = 5 \text{ mol O}_2$$

Puesto que había 7 mol O<sub>2</sub> al iniciarse la reacción, habrá 7 mol O<sub>2</sub> - 5 mol O<sub>2</sub> = 2 mol O<sub>2</sub> presentes cuando se haya consumido todo el H<sub>2</sub>. Esta situación se muestra a nivel molecular en la figura 3.15 ►.

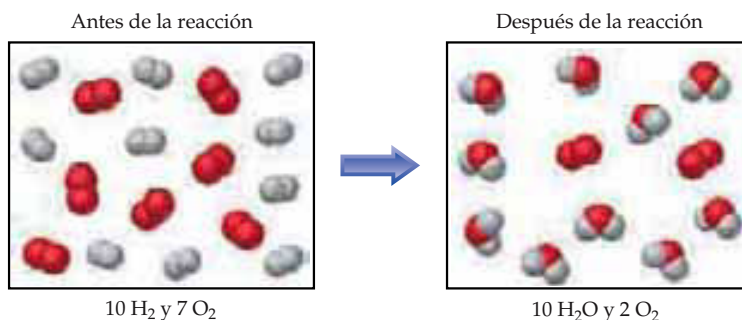


Ejercicios con el CD-ROM  
Reactivo limitante  
(Limiting Reactant)



Ejercicios con el CD-ROM  
Reactivos limitantes  
(Limiting Reagents)

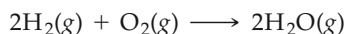
► **Figura 3.15** Diagrama que muestra la consumición total de un reactivo limitante en una reacción. Puesto que todo el  $\text{H}_2$  se consume, es el reactivo limitante en este caso. Al haber un exceso estequiométrico de  $\text{O}_2$ , queda algo al final de la reacción.



El reactivo que se consume por completo en una reacción se denomina **reactivo limitante** porque determina, o limita, la cantidad de producto que se forma. A veces llamamos *reactivos en exceso* a los demás reactivos. En nuestro ejemplo, el  $\text{H}_2$  es el reactivo limitante, lo que implica que una vez que se haya consumido todo el  $\text{H}_2$ , la reacción se detendrá; el  $\text{O}_2$  es el reactivo en exceso; todavía queda algo de él cuando la reacción se detiene.

No hay restricciones respecto a las cantidades iniciales de los reactivos en una reacción. De hecho, muchas reacciones se efectúan empleando un exceso de un reactivo. Sin embargo, las cantidades de reactivos consumidos y de productos formados están restringidas por la cantidad de reactivo limitante.

Antes de dejar el ejemplo que nos ocupa, resumamos los datos en forma tabular:

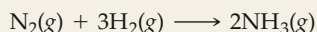


Cantidades iniciales:	10 mol	7 mol	0 mol
Cambio (reacción):	-10 mol	-5 mol	+10 mol
Cantidades finales:	0 mol	2 mol	10 mol

Las cantidades iniciales de los reactivos es lo que teníamos al principio (10 mol  $\text{H}_2$  y 7 mol  $\text{O}_2$ ). La segunda fila de la tabla (cambio) resume las cantidades de los reactivos consumidos y de producto formado en la reacción. Estas cantidades están restringidas por la cantidad de reactivo limitante y dependen de los coeficientes de la ecuación balanceada. La proporción molar de  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 10:5:10$  coincide con la proporción de los coeficientes en la ecuación balanceada, 2:1:2. Los cambios son negativos en el caso de los reactivos porque se consumen durante la reacción, y positivos para los productos porque se forman durante la reacción. Por último, las cantidades de la tercera fila de la tabla (cantidades finales) dependen de las cantidades iniciales y de sus cambios, y se obtienen sumando los números correspondientes a la cantidad inicial y el cambio en cada columna. No queda nada de reactivo limitante ( $\text{H}_2$ ) al término de la reacción. Lo único que queda es 2 mol  $\text{O}_2$  y 10 mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

### EJERCICIO TIPO 3.18

El proceso comercial más importante para convertir  $\text{N}_2$  del aire en compuestos nitrogenados se basa en la reacción de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  para formar amoníaco ( $\text{NH}_3$ ):



¿Cuántos moles de  $\text{NH}_3$  se pueden formar a partir de 3.0 mol de  $\text{N}_2$  y 6.0 mol de  $\text{H}_2$ ?

**Solución**

**Análisis:** Nos piden calcular el número de moles de producto,  $\text{NH}_3$ , dadas las cantidades de cada reactivo,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , con que se cuenta para una reacción.

**Estrategia:** Nos piden la cantidad de producto formado en una reacción, dadas las cantidades de dos reactivos, así que se trata de un problema de reactivo limitante. Si suponemos que un reactivo se consume por completo, podremos calcular la cantidad del segundo reactivo que se requiere en la reacción. Si comparamos la cantidad calculada con la cantidad disponible, podremos determinar cuál reactivo es el limitante. Luego procederemos con el cálculo empleando la cantidad del reactivo limitante.

**Resolución:** El número de moles de  $\text{H}_2$  requeridos para que se consuma totalmente 3.0 mol de  $\text{N}_2$  es

$$\text{Moles de H}_2 = (3.0 \text{ mol N}_2) \left( \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol N}_2} \right) = 9.0 \text{ mol H}_2$$

Dado que sólo contamos con 6.0 mol de  $\text{H}_2$ , nos quedaremos sin  $\text{H}_2$  antes de que desaparezca todo el  $\text{N}_2$ , así que  $\text{H}_2$  es el reactivo limitante. Usamos la cantidad del reactivo limitante,  $\text{H}_2$ , para calcular la cantidad de  $\text{NH}_3$  producida:

$$\text{Moles de NH}_3 = (6.0 \text{ mol H}_2) \left( \frac{2 \text{ mol NH}_3}{3 \text{ mol H}_2} \right) = 4.0 \text{ mol NH}_3$$

**Comentario:** La tabla siguiente resume el ejemplo:

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	$\longrightarrow$	$2\text{NH}_3(\text{g})$
Cantidades iniciales:	3.0 mol		6.0 mol		0 mol
Cambio (reacción):	-2.0 mol		-6.0 mol		+4.0 mol
Cantidades finales:	1.0 mol		0 mol		4.0 mol

Cabe señalar que no sólo podemos calcular el número de moles de  $\text{NH}_3$  formados, sino también el número de moles de cada uno de los reactivos que sobran después de la reacción. Vemos también que, si bien al principio de la reacción hay más moles de  $\text{H}_2$  presentes, este gas es el reactivo limitante porque su coeficiente en la ecuación balanceada es mayor.

**Comprobación:** La tabla sinóptica muestra que la proporción molar de reactivos consumidos y producto formado coincide con los coeficientes de la ecuación balanceada, 1:3:2. También, al ser  $\text{H}_2$  el reactivo limitante, se consume totalmente en la reacción, quedando 0 mol al final. Puesto que 2.0 mol de  $\text{H}_2$  tiene dos cifras significativas, nuestra respuesta tiene dos cifras significativas.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Considere la reacción  $2\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{AlCl}_3(\text{s})$ . Se permite que reaccione una mezcla de 1.50 mol de Al y 3.00 mol de  $\text{Cl}_2$ . **(a)** ¿Cuál es el reactivo limitante? **(b)** ¿Cuántos moles de  $\text{AlCl}_3$  se forman? **(c)** ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan al término de la reacción?  
**Respuestas:** (a) Al; (b) 1.5 mol; (c) 0.75 mol  $\text{Cl}_2$

**EJERCICIO TIPO 3.19**

Considere la reacción siguiente:



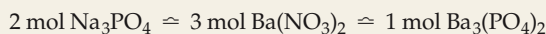
Suponga que una disolución que contiene 3.50 g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  se mezcla con una disolución que contiene 6.40 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . ¿Cuántos gramos de  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  podrán formarse?

**Solución**

**Análisis:** Nos dan una reacción química y las cantidades de dos reactivos [3.50 g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  y 6.40 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ]. Nos piden calcular el número de gramos de  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  (uno de los productos).

**Estrategia:** Nos piden calcular la cantidad de producto dadas las cantidades de dos reactivos, así que se trata de un problema de reactivo limitante. Por tanto, primero deberemos identificar el reactivo limitante. Para hacerlo, es preciso calcular el número de moles de cada reactivo y comparar su proporción con la que requiere la ecuación balanceada. Luego usaremos la cantidad del reactivo limitante para calcular la masa de  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  que se forma.

**Resolución:** A partir de la ecuación balanceada, tenemos las relaciones estequiométricas siguientes:



Utilizando la masa molar de cada sustancia, podemos calcular el número de moles de cada reactivo:

$$\text{Moles de Na}_3\text{PO}_4 = (3.50 \text{ g Na}_3\text{PO}_4) \left( \frac{1 \text{ mol Na}_3\text{PO}_4}{164 \text{ g Na}_3\text{PO}_4} \right) = 0.0213 \text{ mol Na}_3\text{PO}_4$$

$$\text{Moles de Ba}(\text{NO}_3)_2 = (6.40 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2) \left( \frac{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{261 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \right) = 0.0245 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2$$

Estos cálculos muestran que el número de moles de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  es un poco mayor que el de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Sin embargo, los coeficientes de la ecuación balanceada indican que la reacción requiere 3 mol  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  por cada 2 mol  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . [Es decir, se requieren 1.5 veces más moles de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  que de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .] Por tanto, no hay suficiente  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  para consumir totalmente el  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Esto implica que el  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  es el reactivo limitante. Por tanto, usamos la cantidad de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  para calcular la cantidad de producto que se forma. Podríamos iniciar el cálculo con los gramos de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , pero podemos ahorrarnos un paso si partimos de los moles de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  que calculamos previamente en el ejercicio:

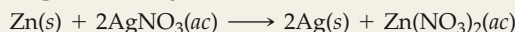
$$\begin{aligned} \text{Gramos de Ba}_3(\text{PO}_4)_2 &= (0.0245 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2) \left( \frac{1 \text{ mol Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{3 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} \right) \left( \frac{602 \text{ g Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{1 \text{ mol Ba}_3(\text{PO}_4)_2} \right) \\ &= 4.92 \text{ g Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \end{aligned}$$

**Comprobación:** La magnitud de la respuesta parece razonable: partiendo de los números en los dos factores de la derecha, tenemos  $600/3 = 200$ ;  $200 \times 0.025 = 5$ . Las unidades son correctas y el número de cifras significativas (3) corresponde a las que tiene la cantidad de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

**Comentario:** También podemos usar la cantidad del reactivo limitante,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , para determinar la cantidad de  $\text{NaNO}_3$  que se forma (4.16 g) y la cantidad de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  consumida (2.67 g). El número de gramos del reactivo en exceso,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , que quedan al término de la reacción es igual a la cantidad inicial menos la cantidad consumida en la reacción,  $3.50 \text{ g} - 2.67 \text{ g} = 0.82 \text{ g}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Una tira de zinc metálico que pesa 2.00 g se coloca en una disolución acuosa que contiene 2.50 g de nitrato de plata, lo que causa la siguiente reacción:



(a) ¿Cuál reactivo es limitante? (b) ¿Cuántos gramos de Ag se forman? (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se forman? (d) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedarán al término de la reacción?

**Respuestas:** (a)  $\text{AgNO}_3$ ; (b) 1.59 g; (c) 1.39 g; (d) 1.52 g Zn

## Rendimientos teóricos

La cantidad de producto que, según los cálculos, se forma cuando reacciona todo el reactivo limitante se llama **rendimiento teórico**. La cantidad de producto que realmente se obtiene en una reacción se denomina *rendimiento real*. El rendimiento real casi siempre es menor (y nunca puede ser mayor) que el rendimiento teórico. Esta diferencia tiene muy diversas causas. Por ejemplo, es posible que una parte de los reactivos no reaccione, o que reaccione de una forma diferente de la deseada (reacciones secundarias). Además, no siempre es posible recuperar todo el producto de reacción de la mezcla de reacción. El **porcentaje de rendimiento** de una reacción relaciona el rendimiento real con el teórico (calculado):

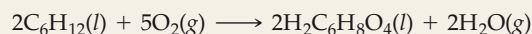
$$\text{Porcentaje de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \quad [3.13]$$

En el experimento descrito en el EJERCICIO TIPO 3.19, por ejemplo, calculamos que se deberían formar 4.92 g de  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  cuando se mezclan 3.50 g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  con 6.40 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Éste es el rendimiento teórico de  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  en la reacción. Si resultara que el rendimiento real es de 4.70 g, el porcentaje de rendimiento sería

$$\frac{4.70 \text{ g}}{4.92 \text{ g}} \times 100\% = 95.5\%$$

### EJERCICIO TIPO 3.20

El ácido adípico,  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , es un material empleado en la producción de nylon; se fabrica comercialmente por una reacción controlada entre ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) y  $\text{O}_2$ :



(a) Suponga que efectúa esta reacción partiendo de 25.0 g de ciclohexano, y que éste es el reactivo limitante. Calcule el rendimiento teórico de ácido adípico.

(b) Si obtiene 33.5 g de ácido adípico en la reacción, calcule el porcentaje de rendimiento de ácido adípico.

### Solución

**Análisis:** Nos dan una ecuación química y la cantidad de uno de los reactivos (25.0 g de  $C_6H_{12}$ ). Nos piden primero calcular el rendimiento teórico de un producto ( $H_2C_6H_8O_4$ ) y luego calcular su porcentaje de rendimiento si sólo se obtiene realmente 33.5 g de la sustancia.

**Estrategia:** (a) El rendimiento teórico es la cantidad calculada de ácido adípico que se forma en la reacción. Realizaremos las siguientes conversiones:  $g C_6H_{12} \longrightarrow mol C_6H_{12} \longrightarrow mol H_2C_6H_8O_4 \longrightarrow g H_2C_6H_8O_4$ . (b) Una vez que hayamos calculado el rendimiento teórico, usaremos la ecuación 3.13 para calcular el porcentaje de rendimiento.

### Resolución:

$$\begin{aligned} \text{(a) Gramos de } H_2C_6H_8O_4 &= (25.0 \text{ g } C_6H_{12}) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}}{84.0 \text{ g } C_6H_{12}} \right) \\ &\times \left( \frac{2 \text{ mol } H_2C_6H_8O_4}{2 \text{ mol } C_6H_{12}} \right) \left( \frac{146.0 \text{ g } H_2C_6H_8O_4}{1 \text{ mol } H_2C_6H_8O_4} \right) \\ &= 43.5 \text{ g } H_2C_6H_8O_4 \end{aligned}$$

$$\text{(b) } \left( \text{Porcentaje de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \right) \times 100\% = \frac{33.5 \text{ g}}{43.5 \text{ g}} \times 100\% = 77.0\%$$

**Comprobación:** Nuestra respuesta en (a) tiene magnitud, unidades y cifras significativas correctas. En (b), la respuesta es menor que el 100%, como debe ser.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Imagine que está buscando formas de mejorar el proceso mediante el cual una mena de hierro que contiene  $Fe_2O_3$  se convierte en hierro. En sus pruebas, realiza la siguiente reacción a pequeña escala:



(a) Si se parte de 150 g de  $Fe_2O_3$  como reactivo limitante, ¿cuál será el rendimiento teórico de Fe?

(b) Si el rendimiento real de Fe en la prueba fue de 87.9 g, calcule el porcentaje de rendimiento.

**Respuestas:** (a) 105 g de Fe; (b) 83.7%

## Resumen y términos clave

**Introducción y Sección 3.1** El estudio de las relaciones cuantitativas entre las fórmulas químicas y las ecuaciones químicas se denomina **estequiometría**. Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la **ley de conservación de la masa**, que dice que la masa total de los productos de una reacción química es igual a la masa total de los reactivos. Los mismos números de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química. Una **ecuación química** balanceada indica números iguales de átomos de cada elemento en los dos miembros de la ecuación. Las ecuaciones se balancean anteponiendo coeficientes a las fórmulas químicas de los **reactivos** y de los **productos** de una reacción, *no* cambiando los subíndices de las fórmulas químicas.

**Sección 3.2** Entre los tipos de reacciones que vimos en este capítulo están (1) las **reacciones de combinación**, en las que dos reactivos se combinan para formar un producto; (2) las **reacciones de descomposición**, en las que un solo reactivo forma dos o más productos; y (3) las **reacciones de combustión** en oxígeno, en las que un hidrocarburo reacciona con  $O_2$  para formar  $CO_2$  y  $H_2O$ .

**Sección 3.3** Se puede obtener abundante información cuantitativa de las fórmulas y ecuaciones químicas empleando pe-

sos atómicos. El **peso formular** de un compuesto es igual a la suma de los pesos atómicos de los átomos incluidos en su fórmula. Si la fórmula es molecular, el peso fórmula también se denomina **peso molecular**. Los pesos atómicos y formulares pueden servir para determinar la composición elemental de un compuesto.

**Sección 3.4** Un **mol** de cualquier sustancia es el **número de Avogadro** ( $6.02 \times 10^{23}$ ) de unidades formulares de esa sustancia. La masa de un mol de átomos, moléculas o iones es el peso fórmula de ese material expresado en gramos (la **masa molar**). Por ejemplo, la masa de una molécula de  $H_2O$  es de 18 uma; por tanto, la masa molar del  $H_2O$  es de 18 g/mol.

**Sección 3.5** Podemos determinar la fórmula empírica de cualquier sustancia a partir de su composición porcentual calculando el número relativo de moles de cada átomo en 100 g de la sustancia. Si la sustancia es de naturaleza molecular, podremos determinar su fórmula molecular a partir de la fórmula empírica si conocemos el peso molecular.

**Secciones 3.6 y 3.7** El concepto de mol puede servir para calcular las cantidades relativas de reactivos y productos que intervienen en las reacciones químicas. Los coeficientes de

una ecuación balanceada dan los números relativos de moles de reactivos y productos. Así, para calcular el número de gramos de un producto a partir del número de gramos de un reactivo, primero se convierten gramos de reactivo a moles de reactivo. Luego se usan los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir el número de moles de reactivo a número de moles de producto. Por último, se convierten los moles de producto a gramos de producto.

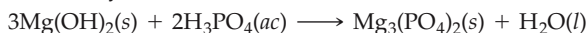
Un **reactivo limitante** se consume totalmente en una reacción; una vez que se agota, la reacción se detiene, y esto limita las cantidades de los productos formados. El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto que según los cálculos se formará cuando reaccione todo el reactivo limitante. El rendimiento real de una reacción siempre es menor que el teórico. El **porcentaje de rendimiento** compara los rendimientos real y teórico.

## Ejercicios

### Balanceo de ecuaciones químicas

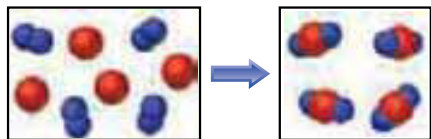
3.1 (a) ¿Qué principio o ley científica se aplica en el proceso de balancear ecuaciones químicas? (b) Al balancear ecuaciones, ¿por qué no deben modificarse los subíndices de las fórmulas químicas? (c) ¿Qué símbolos se emplean para representar gases, líquidos, sólidos y soluciones acuosas en las ecuaciones químicas?

3.2 (a) ¿Qué diferencia hay entre añadir un subíndice 2 al final de la fórmula de CO para dar CO<sub>2</sub> y anteponer un coeficiente a la fórmula para dar 2CO? (b) La ecuación química siguiente, tal como está escrita, ¿es congruente con la ley de conservación de la masa?



¿Por qué sí o por qué no?

3.3 Los diagramas que siguen ilustran la reacción entre el reactivo A (esferas azules) y el reactivo B (esferas rojas):



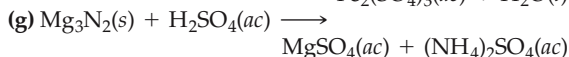
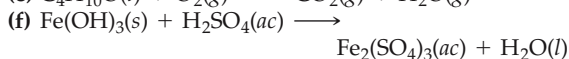
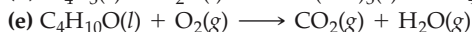
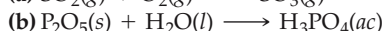
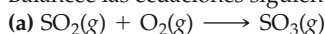
Con base en este diagrama, ¿cuál ecuación es la que mejor describe la reacción?



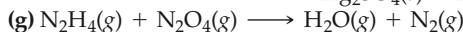
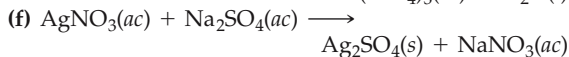
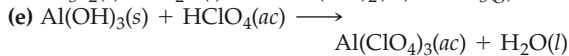
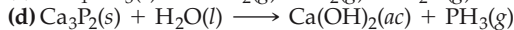
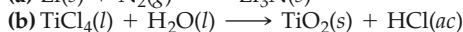
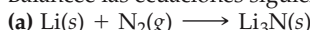
3.4 En las condiciones experimentales apropiadas, H<sub>2</sub> y CO reaccionan para formar CH<sub>3</sub>OH. El dibujo representa una muestra de H<sub>2</sub>. Haga un dibujo correspondiente del CO necesario para reaccionar totalmente con el H<sub>2</sub>. ¿Cómo determinó el número de moléculas de CO que debían aparecer en su dibujo?



3.5 Balancee las ecuaciones siguientes:



3.6 Balancee las ecuaciones siguientes:



3.7 Escriba ecuaciones químicas balanceadas que correspondan a cada una de las descripciones siguientes: (a) El carburo de calcio sólido, CaC<sub>2</sub>, reacciona con agua para formar una disolución acuosa de hidróxido de calcio y acetileno gaseoso, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. (b) Cuando se calienta clorato de potasio sólido, se descompone para formar cloruro de potasio sólido y oxígeno gaseoso. (c) El zinc metálico sólido reacciona con ácido sulfúrico para formar hidrógeno gaseoso y una disolución acuosa de sulfato de zinc. (d) Si se agrega tricloruro de fósforo líquido a agua, reacciona para formar ácido fosforoso acuoso, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>(ac) y ácido clorhídrico acuoso. (e) Cuando se hace pasar sulfuro de hidrógeno gaseoso sobre hidróxido de hierro(III) sólido caliente, la reacción resultante produce sulfuro de hierro(III) sólido y agua gaseosa.

3.8 Convierta estas descripciones en ecuaciones balanceadas:

(a) Cuando trióxido de azufre gaseoso reacciona con agua, se forma una disolución de ácido sulfúrico. (b) Sulfuro de boro, B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(s), reacciona violentamente con agua para formar ácido bórico disuelto, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, y sulfuro de hidrógeno gaseoso. (c) La fosfina, PH<sub>3</sub>(g), se quema en oxígeno gaseoso para formar agua gaseosa y decaóxido de tetrafósforo sólido. (d) Si se calienta nitrato de mercurio(II) sólido, se descompone para formar óxido de mercurio(II) sólido, dióxido de nitrógeno gaseoso y oxígeno. (e) El cobre metálico reacciona con una disolución concentrada caliente de ácido sulfúrico para formar sulfato de cobre(II) acuoso, dióxido de azufre gaseoso y agua.

### Patrones de reactividad química

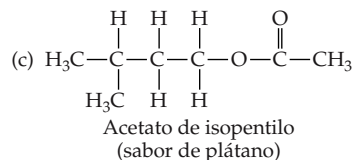
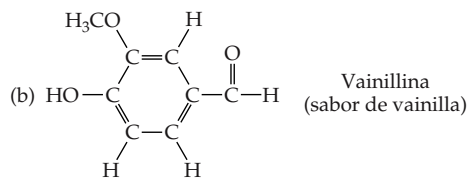
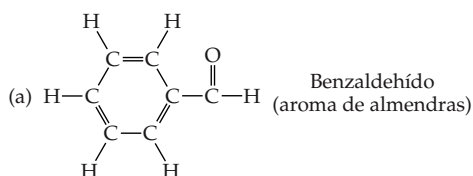
3.9 (a) Cuando el elemento metálico sodio se combina con el elemento no metálico bromo, Br<sub>2</sub>(l), ¿cómo podemos determinar la fórmula química del producto? ¿Cómo sabemos si el producto es sólido, líquido o gaseoso a la

temperatura ambiente? Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. (b) Cuando un hidrocarburo arde en aire, ¿qué reactivo además del hidrocarburo interviene en la reacción? ¿Qué productos se forman? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión de benceno, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(l), en aire.

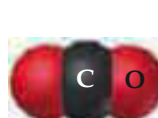
- 3.10 (a) Determine la fórmula química del producto que se forma cuando el elemento metálico calcio se combina con el elemento no metálico oxígeno,  $O_2$ . Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. (b) ¿Qué productos se forman cuando un compuesto que contiene C, H y O se quema totalmente en aire? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión de la acetona,  $C_3H_6O(l)$ , en aire.
- 3.11 Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que tiene lugar cuando (a)  $Mg(s)$  reacciona con  $Cl_2(g)$ ; (b) hidróxido de níquel(II) se descompone para dar óxido de níquel(II) y agua al calentarse; (c) el hidrocarburo estireno,  $C_8H_8(l)$  arde en aire; (d) el aditivo para gasolina MTBE (metil terbutil éter),  $C_5H_{12}O(l)$ , se quema en aire.
- 3.12 Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que tiene lugar cuando (a) aluminio metálico sufre una reacción de combinación con  $Br_2(l)$ ; (b) carbonato de estroncio se descompone para dar óxido de estroncio y dióxido de carbono al calentarse; (c) heptano,  $C_7H_{16}(l)$ , arde en aire; (d) dimetil éter,  $CH_3OCH_3(g)$ , se quema en aire.
- 3.13 Balancee las ecuaciones siguientes e indique si son reacciones de combinación, descomposición o combustión:
- (a)  $Al(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AlCl_3(s)$   
 (b)  $C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$   
 (c)  $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$   
 (d)  $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$   
 (e)  $C_7H_8O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 3.14 Balancee las ecuaciones siguientes e indique si son reacciones de combinación, descomposición o combustión:
- (a)  $C_3H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$   
 (b)  $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$   
 (c)  $C_5H_6O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$   
 (d)  $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$   
 (e)  $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(ac)$

### Pesos formulares

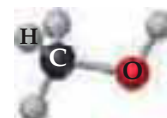
- 3.15 Determine los pesos formulares de cada uno de los compuestos siguientes: (a)  $H_2S$ ; (b)  $NiCO_3$ ; (c)  $Mg(C_2H_3O_2)_2$ ; (d)  $(NH_4)SO_4$ ; (e) fosfato de potasio; (f) óxido de hierro(II); (g) pentasulfuro de difósforo.
- 3.16 Determine el peso formular de cada uno de los compuestos siguientes: (a) óxido nítrico,  $N_2O$ , conocido como gas de la risa y empleado como anestésico en odontología; (b) ácido benzoico,  $HC_7H_5O_2$ , una sustancia empleada como conservador en alimentos; (c)  $Mg(OH)_2$ , el ingrediente activo de la leche de magnesia; (d) urea,  $(NH_2)_2CO$ , un compuesto empleado como fertilizante nitrogenado; (e) acetato de isopentilo,  $CH_3CO_2C_5H_{11}$ , que produce el olor a plátano.
- 3.17 Calcule el porcentaje en masa de oxígeno en cada uno de los compuestos siguientes: (a)  $SO_2$ ; (b) sulfato de sodio; (c)  $C_2H_5COOH$ ; (d)  $Al(NO_3)_3$ ; (e) Nitrito de amonio.
- 3.18 Calcule el porcentaje en masa del elemento indicado en los compuestos siguientes: (a) carbono en acetileno,  $C_2H_2$ , un gas empleado en soldadura; (b) hidrógeno en sulfato de amonio,  $(NH_4)_2SO_4$ , sustancia empleada como fertilizante nitrogenado; (c) oxígeno en ácido ascórbico,  $HC_6H_7O_6$ , también llamado vitamina C; (d) platino en  $PtCl_2(NH_3)_2$ , un agente quimioterapéutico llamado cisplatino; (e) carbono en la hormona sexual femenina estradiol,  $C_{18}H_{24}O_2$ ; (f) carbono en capsicina,  $C_{18}H_{27}NO_3$ , el compuesto que hace que piquen los chiles.
- 3.19 Con base en las fórmulas estructurales siguientes, calcule el porcentaje de carbono presente en cada compuesto:



- 3.20 Calcule el porcentaje en masa de carbono en cada uno de los compuestos representados por los siguientes modelos:



(a)



(b)



(c)



(d)



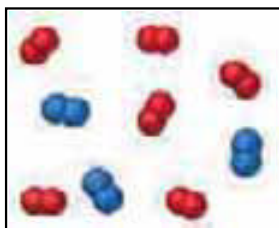
## El mol

- 3.21** (a) ¿Qué es el número de Avogadro y qué relación tiene con el mol? (b) ¿Qué relación hay entre el peso formular de una sustancia y su masa molar?
- 3.22** (a) ¿Qué masa tiene, en gramos, un mol de  $^{12}\text{C}$ ? (b) ¿Cuántos átomos de carbono hay en un mol de  $^{12}\text{C}$ ?
- 3.23** Sin efectuar cálculos detallados (pero usando la tabla periódica para obtener pesos atómicos), ordene las muestras siguientes de menor a mayor número de átomos: 0.5 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ ; 23 g de Na;  $6.0 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{N}_2$ .
- 3.24** Sin efectuar cálculos detallados (pero usando la tabla periódica para obtener pesos atómicos), ordene las muestras siguientes de menor a mayor número de átomos:  $3.0 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2.0 mol de  $\text{CH}_4$ ; 32 g de  $\text{O}_2$ .
- 3.25** ¿Qué masa tiene, en kilogramos, un número de Avogadro de balas para lanzamiento olímpico si cada una tiene una masa de 16 lb? Compárela con la masa de la Tierra,  $5.98 \times 10^{24}$  kg.
- 3.26** Si el número de Avogadro de monedas de centavo de dólar se divide equitativamente entre los 250 millones de habitantes de Estados Unidos, ¿cuántos dólares recibirá cada uno? Compare esa cifra con la deuda nacional de Estados Unidos, que era de \$5.5 billones de dólares cuando se escribió este texto.
- 3.27** Calcule las cantidades siguientes:
- (a) masa, en gramos, de 1.73 mol de  $\text{CaH}_2$   
 (b) moles de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  en 3.25 g de esta sustancia  
 (c) número de moléculas en 0.245 mol de  $\text{CH}_3\text{OH}$   
 (d) número de átomos de H en 0.585 mol de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$
- 3.28** Calcule las cantidades siguientes:
- (a) masa, en gramos, de  $2.50 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{MgCl}_2$   
 (b) moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 76.5 g de esta sustancia  
 (c) número de moléculas en 0.0772 mol de  $\text{HCHO}_2$   
 (d) número de iones  $\text{NO}_3^-$  en  $4.88 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- 3.29** (a) ¿Qué masa tiene, en gramos,  $2.50 \times 10^{-3}$  mol de sulfato de aluminio?  
 (b) ¿Cuántos moles de iones cloruro hay en 0.0750 g de cloruro de aluminio?  
 (c) ¿Qué masa tienen, en gramos,  $7.70 \times 10^{20}$  moléculas de cafeína,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ?  
 (d) ¿Qué masa molar tiene el colesterol si 0.00105 mol pesa 0.406 g?

- 3.30** (a) ¿Qué masa tiene, en gramos, 0.0714 mol de fosfato de hierro(III)?  
 (b) ¿Cuántos moles de iones amonio hay en 4.97 g de carbonato de amonio?  
 (c) ¿Qué masa tienen, en gramos,  $6.52 \times 10^{21}$  moléculas de aspirina,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ?  
 (d) ¿Qué masa molar tiene el diazepam (Valium®) si 0.05570 mol pesa 15.86 g?
- 3.31** La fórmula molecular de la alicina, el compuesto que produce el olor característico del ajo, es  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ . (a) ¿Qué masa molar tiene la alicina? (b) ¿Cuántos moles de alicina están presentes en 5.00 mg de esta sustancia? (c) ¿Cuántas moléculas de alicina hay en 5.00 mg de esta sustancia? (d) ¿Cuántos átomos de S están presentes en 5.00 mg de alicina?
- 3.32** El aspartamo, un edulcorante artificial comercializado como NutraSweet®, tiene una fórmula molecular de  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ . (a) Calcule la masa molar del aspartamo. (b) ¿Cuántos moles de aspartamo hay en 1.00 mg de aspartamo? (c) ¿Cuántas moléculas de aspartamo hay en 1.00 mg de aspartamo? (d) ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en 1.00 mg de aspartamo?
- 3.33** Una muestra de glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , contiene  $5.77 \times 10^{20}$  átomos de carbono. (a) ¿Cuántos átomos de hidrógeno contiene? (b) ¿Cuántas moléculas de glucosa contiene? (c) ¿Cuántos moles de glucosa contiene? (d) Calcule la masa de la muestra en gramos.
- 3.34** Una muestra de la hormona sexual masculina testosterona,  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , contiene  $3.08 \times 10^{21}$  átomos de hidrógeno. (a) ¿Cuántos átomos de carbono contiene? (b) ¿Cuántas moléculas de testosterona contiene? (c) ¿Cuántos moles de testosterona contiene? (d) Calcule la masa de la muestra en gramos.
- 3.35** El nivel permisible de concentración de cloruro de vinilo,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , en la atmósfera de una planta química es de  $2.0 \times 10^{-6}$  g/L. ¿Cuántos moles de cloruro de vinilo por litro representa esta concentración? ¿Y cuántas moléculas por litro?
- 3.36** Se requiere un mínimo de 25  $\mu\text{g}$  de tetrahidrocannabinol (THC), el ingrediente activo de la marihuana, para producir intoxicación. La fórmula molecular de THC es  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . ¿Cuántos moles de THC representan esos 25  $\mu\text{g}$ ? ¿Cuántas moléculas?

## Fórmulas empíricas

- 3.37** El diagrama que sigue representa el conjunto de elementos formados por la descomposición de un compuesto. (a) Si las esferas azules representan átomos de N, y las rojas, átomos de O, ¿qué fórmula empírica tenía el compuesto original? (b) ¿Podría dibujar un diagrama que represente las moléculas del compuesto que se descompuso? ¿Por qué sí o por qué no?



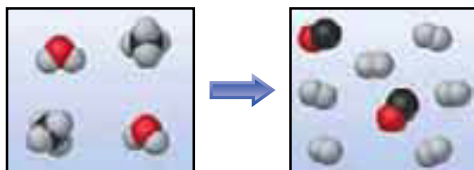
- 3.38** (a) El diagrama siguiente representa el conjunto de moléculas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que se formaron al quemarse totalmente un hidrocarburo. ¿Qué fórmula empírica tenía el hidrocarburo? (b) ¿Podría dibujar un diagrama que represente las moléculas de oxígeno y las de hidrocarburo que se quemaron? ¿Por qué sí o por qué no?



- 3.39** Escriba la fórmula empírica de cada uno de los compuestos siguientes, dado que una muestra contiene (a) 0.0130 mol de C, 0.0390 mol de H y 0.0065 mol de O; (b) 11.66 g de hierro y 5.01 g de oxígeno; (c) 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O en masa.
- 3.40** Determine la fórmula empírica de cada uno de los compuestos siguientes, dado que una muestra contiene (a) 0.104 mol de K, 0.052 mol de C y 0.156 mol de O; (b) 5.28 g de Sn y 3.37 g de F; (c) 87.5% en masa de N y 12.5% en masa de H.
- 3.41** Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las composiciones de masa siguientes:  
 (a) 10.4% de C, 27.8% de S y 61.7% de Cl  
 (b) 21.7% de C, 9.6% de O y 68.7% de F.  
 (c) 32.79% de Na, 13.02% de Al y 54.19% de F
- 3.42** Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las composiciones de masa siguientes:  
 (a) 55.3% de K, 14.6% de P y 30.1% de O  
 (b) 24.5% de Na, 14.9% de Si y 60.6% de F  
 (c) 62.1% de C, 5.21% de H, 12.1% de N y 20.7% de O.
- 3.43** Escriba la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos:  
 (a) fórmula empírica  $\text{CH}_2$ , masa molar = 84 g/mol  
 (b) fórmula empírica  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , masa molar = 51.5 g/mol
- 3.44** Escriba la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos:  
 (a) fórmula empírica  $\text{HCO}_2$ , masa molar = 90.0 g/mol  
 (b) fórmula empírica  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , masa molar = 88 g/mol
- 3.45** Determine las fórmulas empírica y molecular de cada una de las sustancias siguientes:  
 (a) cafeína, un estimulante presente en el café que contiene 49.5% en masa de C, 5.15% de H, 28.9% de N y 16.5% de O; masa molar de alrededor de 195 g/mol.  
 (b) glutamato monosódico (MSG), un intensificador del sabor añadido a algunos alimentos y que contiene 35.51% en masa de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na; masa molar de 169 g/mol.
- 3.46** Determine las fórmulas empírica y molecular de cada una de las sustancias siguientes:  
 (a) ibuprofeno, un analgésico que contiene 75.69% en masa de C, 8.80% de H y 15.51% de O; masa molar aproximada de 206 g/mol.
- (b) epinefrina (adrenalina) una hormona secretada hacia el torrente sanguíneo en momentos de peligro o tensión: 59.0% en masa de C, 7.1% de H, 26.2% de O y 7.7% de N; PM de cerca de 180 uma.
- 3.47** (a) Un análisis por combustión del tolueno, un disolvente orgánico común, da 5.86 mg de  $\text{CO}_2$  y 1.37 mg de  $\text{H}_2\text{O}$ . Si el compuesto únicamente contiene carbono e hidrógeno, ¿qué fórmula empírica tiene? (b) El mentol, la sustancia que podemos oler en las pastillas mentoladas para la tos, se compone de C, H y O. Se quemó una muestra de 0.1005 g de mentol, y produjo 0.2829 g de  $\text{CO}_2$  y 0.1159 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Determine la fórmula empírica del mentol. Si el compuesto tiene una masa molar de 156 g/mol, ¿qué fórmula molecular tiene?
- 3.48** (a) El olor característico de la piña se debe al butirato de etilo, un compuesto que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión de 2.78 mg de butirato de etilo produce 6.32 mg de  $\text{CO}_2$  y 2.58 mg de  $\text{H}_2\text{O}$ . Determine la fórmula empírica del compuesto. (b) La nicotina, un componente del tabaco, se compone de C, H y N. Se quemó una muestra de 5.250 mg de nicotina, y produjo 14.242 mg de  $\text{CO}_2$  y 4.083 mg de  $\text{H}_2\text{O}$ . ¿Qué fórmula empírica tiene la nicotina? Si la sustancia tiene una masa molar de  $160 \pm 5$  g/mol, ¿qué fórmula molecular tendrá?
- 3.49** La sosa para lavar, un compuesto que se emplea para acondicionar aguas duras para el lavado de ropa, es un hidrato, lo que significa que su estructura sólida incluye cierto número de moléculas de agua. Su fórmula puede escribirse como  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde  $x$  es el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cuando una muestra de 2.558 g de sosa para lavar se calienta a  $125^\circ\text{C}$ , se pierde toda el agua de hidratación, dejando 0.948 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ¿Cuánto vale  $x$ ?
- 3.50** Las sales de Epsom, un fuerte laxante empleado en medicina veterinaria, es un hidrato, lo que implica que su estructura sólida incluye cierto número de moléculas de agua. La fórmula de las sales de Epsom puede escribirse como  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde  $x$  indica el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada mol de  $\text{MgSO}_4$ . Cuando una muestra de 5.061 g de este hidrato se calienta a  $250^\circ\text{C}$ , se pierde toda el agua de hidratación, dejando 2.472 g de  $\text{MgSO}_4$ . ¿Cuánto vale  $x$ ?

### Cálculos basados en ecuaciones químicas

- 3.51** ¿Por qué es indispensable usar ecuaciones químicas balanceadas al determinar la cantidad de un producto que se forma a partir de cierta cantidad de un reactivo?
- 3.52** ¿Qué partes de las ecuaciones químicas balanceadas dan información acerca de los números relativos de moles de reactivos y productos que intervienen en una reacción?
- 3.53** El diagrama que sigue representa una reacción a alta temperatura entre  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Con base en esta reacción, ¿cuántos moles de cada producto pueden obtenerse a partir de 4.0 mol  $\text{CH}_4$ ?

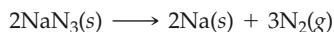


- 3.54** Si se quema totalmente en oxígeno 1.5 mol de cada uno de los compuestos siguientes, ¿cuál producirá el mayor número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$ ? ¿Cuál producirá menos? Explique.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ .
- 3.55** El ácido fluorhídrico,  $\text{HF}(ac)$ , no se puede guardar en frascos de vidrio porque ciertos compuestos del vidrio llamados silicatos son atacados por él. Por ejemplo, el silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), por ejemplo, reacciona así:  

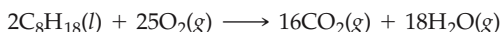
$$\text{Na}_2\text{SiO}_3(s) + 8\text{HF}(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6(ac) + 2\text{NaF}(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$$
 (a) ¿Cuántos moles de HF se requieren para reaccionar con 0.300 mol de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ?  
 (b) ¿Cuántos gramos de NaF se forman cuando 0.500 mol de HF reacciona con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en exceso?  
 (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  pueden reaccionar con 0.800 g de HF?
- 3.56** La fermentación de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) produce alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y  $\text{CO}_2$ :  

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(ac) \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(ac) + 2\text{CO}_2(g)$$

- (a) ¿Cuántos moles de  $\text{CO}_2$  se producen cuando 0.400 mol de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  reaccionan de esta manera?  
 (b) ¿Cuántos gramos de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  se requieren para formar 7.50 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ?  
 (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{CO}_2$  se forman cuando se producen 7.50 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ?
- 3.57 El sulfuro de aluminio reacciona con agua para formar hidróxido de aluminio y sulfuro de hidrógeno. (a) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Cuántos gramos de hidróxido de aluminio se obtienen de 10.5 g de sulfuro de aluminio?
- 3.58 El hidruro de calcio reacciona con agua para formar hidróxido de calcio e hidrógeno gaseoso. (a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. (b) ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio se requieren para formar 5.0 g de hidrógeno?
- 3.59 Las bolsas de aire de los automóviles se inflan cuando azida de sodio,  $\text{NaN}_3$ , se descompone rápidamente en sus elementos componentes.



- (a) ¿Cuántos moles de  $\text{N}_2$  se producen al descomponerse 2.50 mol de  $\text{NaN}_3$ ?  
 (b) ¿Cuántos gramos de  $\text{NaN}_3$  se requieren para formar 6.00 g de nitrógeno gaseoso?  
 (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{NaN}_3$  se necesitan para producir 10.0 ft<sup>3</sup> de nitrógeno gaseoso si la densidad de este gas es de 1.25 g/L?
- 3.60 La combustión completa del octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , un componente de la gasolina, procede así:



- (a) ¿Cuántos moles de  $\text{O}_2$  se necesitan para quemar 0.750 mol de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ?  
 (b) ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se requieren para quemar 5.00 g de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ?  
 (c) El octano tiene una densidad de 0.692 g/mL a 20°C. ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se requieren para quemar 1.00 gal de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ?

- 3.61 Se permite que un trozo cuadrado de papel de aluminio de 1.00 cm por lado y 0.550 mm de espesor reaccione con bromo para formar bromuro de aluminio, como se muestra en la foto. (a) ¿Cuántos moles de aluminio se usaron? (La densidad del aluminio es de 2.699 g/cm<sup>3</sup>.) (b) ¿Cuántos gramos de bromuro de aluminio se forman, suponiendo que todo el aluminio reacciona?

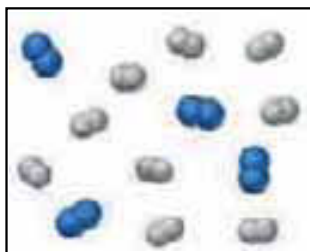


- 3.62 La detonación de la nitroglicerina procede así:  
 $4\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l) \longrightarrow 12\text{CO}_2(g) + 6\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) + 10\text{H}_2\text{O}(g)$

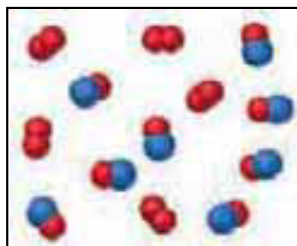
- (a) Si se detona una muestra que contiene 3.00 mL de nitroglicerina (densidad = 1.592 g/mL), ¿cuántos moles de gas se producen en total? (b) Si cada mol de gas ocupa 55 L en las condiciones de la explosión, ¿cuántos litros de gas se producen? (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{N}_2$  se producen en la detonación?

### Reactivos limitantes; rendimientos teóricos

- 3.63 (a) Defina los términos *reactivo limitante* y *reactivo en exceso*. (b) ¿Por qué las cantidades de productos formados en una reacción están determinadas sólo por la cantidad del reactivo limitante?
- 3.64 (a) Defina los términos *rendimiento teórico*, *rendimiento real* y *porcentaje de rendimiento*. (b) ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico?
- 3.65 El nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) reaccionan para formar amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Considere la mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  que se muestra en el diagrama. Las esferas azules representan N, y las blancas, H. Dibuje una representación del producto obtenido, suponiendo que la reacción es total. ¿Cómo decidió la forma de representarlo? ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso?



- 3.66 El monóxido de nitrógeno y el oxígeno reaccionan para formar dióxido de nitrógeno. Considere la mezcla de NO y  $\text{O}_2$  que se muestra en el diagrama. Las esferas azules representan N, y las rojas, O. Dibuje una representación del producto obtenido, suponiendo que la reacción es total. ¿Cómo decidió la forma de representarlo? ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso?



- 3.67 Un fabricante de bicicletas tiene 4250 ruedas, 2755 cuadros y 2255 manubrios. (a) ¿Cuántas bicicletas pueden fabricarse usando estos componentes? (b) ¿Cuántos componentes de cada tipo sobran? (c) ¿Cuál componente limita la producción de bicicletas?
- 3.68 Una planta embotelladora tiene 115,350 botellas con una capacidad de 355 mL, 122,500 tapas y 39,375 L de bebida. (a) ¿Cuántas botellas pueden llenarse y taparse? (b) ¿Cuánto de cada cosa queda? (c) ¿Qué componente limita la producción?

- 3.69 El hidróxido de sodio reacciona con dióxido de carbono así:



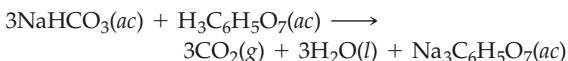
¿Cuál reactivo es el limitante cuando se permite que reaccionen 1.70 mol de NaOH y 1.00 mol de CO<sub>2</sub>? ¿Cuántos moles de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pueden producirse? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan al término de la reacción?

- 3.70 El hidróxido de aluminio reacciona con ácido sulfúrico así:



¿Cuál reactivo es el limitante cuando se permite que reaccionen 0.450 mol de Al(OH)<sub>3</sub> y 0.550 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? ¿Cuántos moles de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> pueden producirse en estas condiciones? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan al término de la reacción?

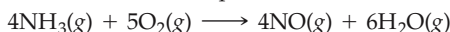
- 3.71 El burbujeo que produce una tableta de Alka-Seltzer<sup>®</sup> al disolverse en agua se debe a la reacción entre bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) y ácido cítrico (H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>):



En cierto experimento, se permite que reaccionen 1.00 g de bicarbonato de sodio y 1.00 g de ácido cítrico. (a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se producen? (c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan después de consumirse totalmente el reactivo limitante?



- 3.72 Uno de los pasos del proceso comercial para convertir amoníaco en ácido nítrico implica la conversión de NH<sub>3</sub> en NO:

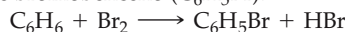


En cierto experimento, 2.25 g de NH<sub>3</sub> reacciona con 3.75 g de O<sub>2</sub>. (a) ¿Cuál reactivo es el limitante? (b) ¿Cuántos gramos de NO se forman? (c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan una vez que se ha consumido totalmente el reactivo limitante?

- 3.73 Las soluciones de carbonato de sodio y nitrato de plata reaccionan para formar carbonato de plata sólido y una disolución de nitrato de sodio. Una disolución que contiene 6.50 g de carbonato de sodio se mezcla con otra que contiene 7.00 g de nitrato de plata. ¿Cuántos gramos de carbonato de sodio, nitrato de plata, carbonato de plata y nitrato de sodio están presentes al término de la reacción?

- 3.74 Soluciones de ácido sulfúrico y acetato de plomo(II) reaccionan para formar sulfato de plomo(II) sólido y una disolución de ácido acético. Se mezclan 7.50 g de ácido sulfúrico y 7.50 g de acetato de plomo(II). Calcule el número de gramos de ácido sulfúrico, acetato de plomo(II), sulfato de plomo(II) y ácido acético que están presentes en la mezcla al término de la reacción.

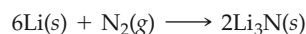
- 3.75 Cuando el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) reacciona con bromo (Br<sub>2</sub>), se obtiene bromobenceno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br):



(a) Calcule el rendimiento teórico del bromobenceno en esta reacción si 30.0 g de benceno reacciona con 65.0 g de bromo. (b) Si el rendimiento real de bromobenceno fue de 56.7 g, calcule el porcentaje de rendimiento.

- 3.76 Cuando el etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) reacciona con cloro (Cl<sub>2</sub>), el producto principal es C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, pero también se obtienen pequeñas cantidades de otros productos clorados, como C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. La formación de esos otros productos reduce el rendimiento de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. (a) Suponiendo que C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y Cl<sub>2</sub> reaccionan para formar únicamente C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl y HCl, calcule el rendimiento teórico de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. (b) Calcule el porcentaje de rendimiento de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl si la reacción de 125 g de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> con 255 g de Cl<sub>2</sub> produce 206 g de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl.

- 3.77 El litio y el nitrógeno reaccionan para producir nitruro de litio:



Si se hacen reaccionar 5.00 g de cada reactivo y el rendimiento es del 80.5%, ¿cuántos gramos de Li<sub>3</sub>N se obtienen en la reacción?

- 3.78 Cuando se burbujea sulfuro de hidrógeno gaseoso en una disolución de hidróxido de sodio, la reacción forma sulfuro de sodio y agua. ¿Cuántos gramos de sulfuro de sodio se forman si 2.00 g de sulfuro de hidrógeno se burbujea en una disolución que contiene 2.00 g de hidróxido de sodio, suponiendo que el rendimiento de sulfuro de sodio es del 92.0%?

## Ejercicios adicionales

- 3.79 Escriba la ecuación química balanceada para (a) la combustión total del ácido butírico, HC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(l), un compuesto que se produce cuando la mantequilla se enrancia; (b) la descomposición de hidróxido de cobre(II) sólido para producir óxido de cobre(II) sólido y vapor de agua; (c) la reacción de combinación entre zinc metálico y cloro gaseoso.
- 3.80 La eficacia de los fertilizantes nitrogenados depende tanto de su capacidad para suministrar nitrógeno a las plan-

tas como de la cantidad de nitrógeno que pueden suministrar. Cuatro fertilizantes nitrogenados comunes son amoníaco, nitrato de amonio, sulfato de amonio y urea [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]. Ordene estos fertilizantes en términos del porcentaje de nitrógeno en masa que contienen.

- 3.81 (a) El diamante es una forma natural de carbono puro. ¿Cuántos moles de carbono hay en un diamante de 1.25 quilates (1 quilate = 0.200 g)? ¿Cuántos átomos hay en este diamante? (b) La fórmula molecular del ácido acetilsalicílico (aspirina), uno de los analgésicos más comunes,

es  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ . ¿Cuántos moles de  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$  hay en una tableta de 0.500 g de aspirina? ¿Cuántas moléculas de  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$  hay en esa tableta?

**3.82** (a) Una molécula del antibiótico llamado penicilina G tiene una masa de  $5.342 \times 10^{-21}$  g. Calcule la masa molar de la penicilina G. (b) La hemoglobina, la proteína portadora de oxígeno de los glóbulos rojos de la sangre, tiene cuatro átomos de hierro por molécula y contiene 0.340% en masa de hierro. Calcule la masa molar de la hemoglobina.

**3.83** Se están investigando cristales muy pequeños, constituidos por entre 1000 y 100,000 átomos y llamados puntos cuánticos, para usarse en dispositivos electrónicos.

(a) Calcule la masa en gramos de un punto cuántico que consta de 10,000 átomos de silicio.

(b) Si el silicio del punto tiene una densidad de  $2.3 \text{ g/cm}^3$ , ¿qué volumen tiene el punto?

(c) Suponga que el punto es cúbico. Calcule la longitud de una arista del cubo.

**3.84** La serotonina es un compuesto que conduce impulsos nerviosos en el cerebro. Contiene 68.2% en masa de C, 6.86% de H, 15.9% de N y 9.08% de O. Su masa molar es de 176 g/mol. Determine su fórmula molecular.

**3.85** El koala se alimenta exclusivamente de hojas de eucalipto. Su sistema digestivo destoxifica el aceite esencial de eucalipto, que es venenoso para otros animales. El principal constituyente del aceite esencial de eucalipto es una sustancia llamada eucaliptol, que contiene 77.87% de C, 11.76% de H y el resto O. (a) Determine la fórmula empírica de esta sustancia. (b) Un espectro de masas del eucaliptol muestra un pico alrededor de 154 uma. Determine la fórmula molecular de la sustancia.

**3.86** La vainillina, el saborizante que domina en la vainilla, contiene C, H y O. Cuando se quema totalmente 1.05 g de esta sustancia, se producen 2.43 g de  $\text{CO}_2$  y 0.50 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Determine la fórmula empírica de la vainillina.

**[3.87]** Se determinó que un compuesto orgánico contiene sólo C, H y Cl. Cuando se quemó por completo en aire una muestra de 1.50 g del compuesto, se formó 3.52 g de  $\text{CO}_2$ . En un experimento aparte, el cloro de una muestra de 1.00 g del compuesto se convirtió en 1.27 g de  $\text{AgCl}$ . Determine la fórmula empírica del compuesto.

**[3.88]** Se analizó un compuesto oxibromato,  $\text{KBrO}_x$ , donde se desconoce  $x$ , y se vio que contenía 52.92% de Br. ¿Cuánto vale  $x$ ?

**[3.89]** Un elemento X forma un yoduro ( $\text{XI}_3$ ) y un cloruro ( $\text{XCl}_3$ ). El yoduro se convierte cuantitativamente en el cloruro cuando se calienta en una corriente de cloro:



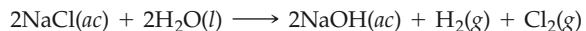
Si se trata 0.5000 g de  $\text{XI}_3$ , se obtiene 0.2360 g de  $\text{XCl}_3$ . (a) Calcule el peso atómico del elemento X. (b) Identifique el elemento X.

**3.90** Un método utilizado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos para determinar la concentración de ozono en el aire consiste en hacer pasar la muestra de aire por un "burbujeador" que contiene yoduro de sodio, el cual captura el ozono según esta ecuación:



(a) ¿Cuántos moles de yoduro de sodio se requieren para eliminar  $3.8 \times 10^{-5}$  mol de  $\text{O}_3$ ? (b) ¿Cuántos gramos de yoduro de sodio se necesitan para capturar 0.550 mg de  $\text{O}_3$ ?

**3.91** Una planta química utiliza energía eléctrica para descomponer soluciones acuosas de  $\text{NaCl}$  y obtener  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NaOH}$ :



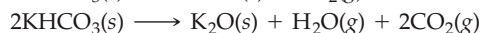
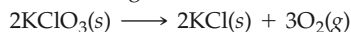
La planta produce  $1.5 \times 10^6$  kg (1500 toneladas métricas) de  $\text{Cl}_2$  diariamente. Estime las cantidades de  $\text{H}_2$  y  $\text{NaOH}$  producidas.

**3.92** La grasa almacenada en la joroba de un camello es fuente tanto de energía como de agua. Calcule la masa de  $\text{H}_2\text{O}$  que se produce al metabolizarse 1.0 kg de grasa, suponiendo que la grasa consiste exclusivamente en triestearina ( $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$ ), una grasa animal típica, y que durante el metabolismo la triestearina reacciona con  $\text{O}_2$  para formar solamente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

**[3.93]** Si se queman hidrocarburos en una cantidad limitada de aire, se forma  $\text{CO}$  además de  $\text{CO}_2$ . Cuando se quemó 0.450 g de cierto hidrocarburo en aire, se formaron 0.467 g de  $\text{CO}$ , 0.733 g de  $\text{CO}_2$  y 0.450 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . (a) Determine la fórmula empírica del compuesto. (b) ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se consumieron en la reacción? (c) ¿Cuántos gramos se requerirían para una combustión completa?

**3.94** Una mezcla de  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2(\text{g})$  reacciona en un recipiente cerrado para formar amoníaco,  $\text{NH}_3(\text{g})$ . La reacción se para antes de que alguno de los reactivos se haya consumido totalmente. En ese momento, están presentes 2.0 mol de  $\text{N}_2$ , 2.0 mol de  $\text{H}_2$  y 2.0 mol de  $\text{NH}_3$ . ¿Cuántos moles de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  estaban presentes originalmente?

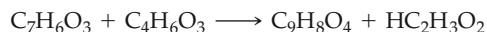
**[3.95]** Una mezcla que contiene  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$  y  $\text{KCl}$  se calentó y produjo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  gaseosos según las ecuaciones siguientes:



El  $\text{KCl}$  no reacciona en las condiciones de la reacción. Si 100.0 g de la mezcla produce 1.80 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , 13.20 g de  $\text{CO}_2$  y 4.00 g de  $\text{O}_2$ , ¿qué composición tenía la mezcla original? (Suponga que la mezcla se descompone por completo.)

**3.96** Si se enciende una mezcla de 10.0 g de acetileno,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , y 10.0 g de oxígeno,  $\text{O}_2$ , la reacción de combustión resultante produce  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . (a) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Qué reactivo es el limitante en esta reacción? (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  están presentes al término de la reacción?

**3.97** La aspirina ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ) se produce a partir de ácido salicílico ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ) y anhídrido acético ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ):



(a) ¿Cuánto ácido salicílico se requiere para producir  $1.5 \times 10^2$  kg de aspirina, suponiendo que todo el ácido salicílico se convierte en aspirina? (b) ¿Cuánto ácido salicílico se requeriría si sólo el 80% del ácido se convirtiera en aspirina? (c) Calcule el rendimiento teórico de aspirina si 185 kg de ácido salicílico se hace reaccionar con 125 kg de anhídrido acético. (d) Si la situación descrita en la parte (c) produce 182 kg de aspirina, calcule el porcentaje de rendimiento.

## Ejercicios integradores

(Estos ejercicios requieren habilidades de capítulos anteriores además de habilidades del presente capítulo.)

- 3.98** Considere una muestra de carbonato de calcio en forma de cubo que mide 1.25 pulg por lado. Si la muestra tiene una densidad de  $2.71 \text{ g/cm}^3$ , ¿cuántos átomos de oxígeno contiene?
- 3.99** (a) Le dan un cubo de plata metálica que mide 1.000 cm por lado. La densidad de la plata es de  $10.49 \text{ g/cm}^3$ . ¿Cuántos átomos hay en ese cubo? (b) Dado que los átomos son esféricos, no pueden ocupar todo el espacio del cubo. Los átomos de plata se empaquetan en el sólido de forma tal que ocupan el 74% del volumen del sólido. Calcule el volumen de un solo átomo de plata. (c) Utilizando el volumen de un átomo de plata y la fórmula del volumen de una esfera, calcule el radio en angstroms de un átomo de plata.
- 3.100** Si un automóvil viaja 125 mi con un rendimiento de 19.5 mi/gal de gasolina, ¿cuántos kilogramos de  $\text{CO}_2$  se producen? Suponga que la gasolina se compone de octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}(l)$ , y que tiene una densidad de  $0.69 \text{ g/mL}$ .
- [3.101]** En 1865, un químico informó que había hecho reaccionar una cantidad previamente pesada de plata pura con ácido nítrico y que había recuperado toda la plata como nitrato de plata puro. Se calculó que la relación de masa entre la plata y el nitrato de plata era 0.634985. Empleando sólo esta relación y los valores aceptados actualmente para los pesos atómicos de la plata y el oxígeno, calcule

el peso atómico del nitrógeno. Compare este peso atómico calculado con el valor aceptado actualmente.

- [3.102]** Cierta hulla contiene 2.5% en masa de azufre. Cuando se quema esta hulla, el azufre se convierte en dióxido de azufre gaseoso. Se hace reaccionar el dióxido de azufre con óxido de calcio para formar sulfito de calcio sólido. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. (b) Si la hulla se quema en una planta de energía que gasta 2000 toneladas de hulla al día, calcule la producción diaria de sulfito de calcio.
- [3.103]** El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas venenoso. La dosis letal es de aproximadamente 300 mg de HCN por kilogramo de aire inhalado. (a) Calcule la cantidad de HCN que produce la dosis letal en un laboratorio pequeño que mide  $12 \times 15 \times 8.0 \text{ ft}$ . La densidad del aire a  $26^\circ\text{C}$  es de  $0.00118 \text{ g/cm}^3$ . (b) Si el HCN se forma por la reacción de NaCN con un ácido como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ¿qué masa de NaCN produce la dosis letal en el laboratorio?



(c) Se forma HCN cuando arden fibras sintéticas que contienen Orlón® o Acrilán®. El Acrilán® tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2\text{CHCN}$ , así que el HCN es el 50.9% en masa de la fórmula. Si una alfombra que mide  $12 \times 15 \text{ ft}$  y contiene 30 oz de fibras de Acrilán® por yarda cuadrada se quema, se generará una dosis letal de HCN en el laboratorio? Suponga que el rendimiento de HCN de las fibras es del 20% y que se consume el 50% de la alfombra.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 3.104** (a) Balancee las tres ecuaciones de la actividad **Balancear ecuaciones (Balancing Equations, eCapítulo 3.1)**. (b) Si, en el caso de la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , multiplicáramos cada coeficiente de la ecuación balanceada por el mismo número, seguiría estando balanceada la reacción? (c) Seguiría estando balanceada si eleváramos al cuadrado cada coeficiente? (d) ¿Qué coeficientes tendría la ecuación balanceada si la reacción de reducción produjera monóxido de carbono en vez de dióxido de carbono?
- 3.105** Calcule la composición porcentual de cada uno de los compuestos del ejercicio 3.16. Use la actividad **Peso molecular y porcentaje en peso (Molecular Weight and Weight Percent, eCapítulo 3.3)** para verificar sus respuestas.
- 3.106** Considere la reacción de zinc metálico con ácido clorhídrico que se muestra en el vídeo **Reactivos limitantes (Limiting Reagents, eCapítulo 3.7)**. (a) ¿Cuál habría sido el reactivo limitante si 100 g de Zn se hubiera combinado con  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de HCl? (b) ¿Qué volumen de hidrógeno gaseoso habría producido la reacción? (c) Para los fines del experimento de reactivo limitante que se muestra en el vídeo, ¿por qué es importante que el hidrógeno

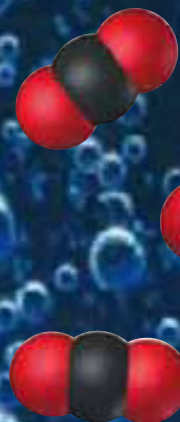
gaseoso sea poco soluble en agua? ¿Cómo cambiaría el rendimiento aparente de una reacción si el gas desprendido fuera muy soluble en agua (o reaccionara fácilmente con ella)?

- 3.107** Escriba la ecuación balanceada y prediga las masas de los productos y el reactivo remanente para cada una de las combinaciones siguientes. Use la simulación **Reactivos limitantes (estequiometría) (Limiting Reagents [Stoichiometry], eCapítulo 3.7)** para verificar sus respuestas. (a) 50 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y 55 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  para formar  $\text{PbCrO}_4$  y  $\text{KNO}_3$ ; (b) 150 g de  $\text{FeCl}_2$  y 125 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  para formar  $\text{FeS}$  y  $\text{NaCl}$ ; (c) 96 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 62 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para formar  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{NaNO}_3$ .
- 3.108** (a) En la reacción entre  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{NaOH}$  para producir  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{NaCl}$ , ¿qué masa de hidróxido de sodio se requeriría para consumir totalmente 50 g de cloruro de hierro(III)? (b) Use la simulación **Reactivos limitantes (estequiometría) (Limiting Reagents [Stoichiometry], eCapítulo 3.7)** para combinar 50 g de  $\text{FeCl}_3$  con lo más que pueda acercarse a la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio, cuidando de añadir lo suficiente para consumir totalmente el  $\text{FeCl}_3$ , ¿cuánto hidróxido de sodio sobra?

# Capítulo 4

## Reacciones acuosas y estequiometría de disoluciones

Se forman burbujas de  $\text{CO}_2$  gaseoso cuando una tableta de Alka-Seltzer se disuelve en agua. El  $\text{CO}_2$  se produce por la reacción del ácido cítrico,  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , con el bicarbonato de sodio,  $\text{NaHCO}_3$ , en la tableta.

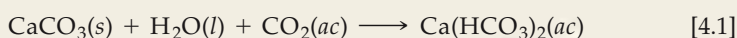


- 4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas
- 4.2 Reacciones de precipitación
- 4.3 Reacciones ácido-base
- 4.4 Introducción a las reacciones de oxidación-reducción
- 4.5 Concentraciones de disoluciones
- 4.6 Estequiometría de disoluciones y análisis químico

**CASI DOS TERCERAS** partes del planeta están cubiertas por agua y es la sustancia más abundante de nuestro organismo. Por ser tan común, tendemos a dar por sentadas sus excepcionales propiedades químicas y físicas. Sin embargo, como veremos una y otra vez a lo largo de este texto, el agua posee muchas propiedades inusitadas que son indispensables para la existencia de la vida en la Tierra.

Una de las propiedades más importantes del agua es su capacidad para disolver una amplia variedad de sustancias. Por ello, en la naturaleza, sea el agua potable más pura de la llave o de un arroyo cristalino proveniente de las montañas, siempre contiene diversas sustancias disueltas. Las soluciones en las que el agua es el medio de disolución se denominan **disoluciones acuosas**.

En muchas de las reacciones químicas que ocurren a diario en nuestro alrededor intervienen sustancias disueltas en agua. Los nutrientes disueltos en la sangre son transportados a las células, donde participan en reacciones que nos mantienen vivos. Los componentes de los automóviles se llenan de herrumbre cuando entran en contacto frecuente con disoluciones acuosas que contienen diversas sustancias disueltas. Las espectaculares cavernas de piedra caliza (Figura 4.1 ►) se forman por la acción disolvente del agua subterránea que contiene dióxido de carbono,  $\text{CO}_2(ac)$ :



Ya vimos en el capítulo 3 algunos tipos de reacciones químicas sencillas y cómo se describen. En este capítulo, continuaremos el estudio de las reacciones químicas concentrándonos en las soluciones acuosas. Mucha química importante tiene lugar en las soluciones acuosas, y necesitamos aprender el vocabulario y los conceptos que se usan para describir y entender esta química. Además, ampliaremos los conceptos de estequiometría que aprendimos en el capítulo 3 considerando cómo se puede expresar y usar la concentración de las disoluciones.


### ► Lo que veremos ◀


- Comenzaremos por examinar la naturaleza de las sustancias disueltas en agua, sea que existan en ésta como iones, moléculas o una mezcla de las dos. Esta información es necesaria para entender la naturaleza de los reactivos en disoluciones acuosas.
- Se dan tres tipos principales de procesos químicos en disolución acuosa: reacciones de precipitación, reacciones ácido-base y reacciones de oxidación-reducción.
- Las *reacciones de precipitación* son aquellas en las que reactivos solubles dan origen a un producto insoluble.
- Las *reacciones ácido-base* son aquellas en las que se transfieren iones  $\text{H}^+$  entre los reactivos.
- Las *reacciones de oxidación-reducción* son aquellas en las que se transfieren electrones entre los reactivos.
- Las reacciones entre iones se pueden representar con *ecuaciones iónicas* que muestran, por ejemplo, cómo pueden combinarse iones para formar precipitados, o cómo se extraen de la disolución o se transforman de alguna otra manera.
- Después de examinar todos los tipos comunes de reacciones químicas y cómo se reconocen y describen, consideraremos la forma de expresar la *concentración* de las disoluciones.
- Concluiremos el capítulo examinando la forma en que podemos usar los conceptos de estequiometría y concentración, para determinar las cantidades o concentraciones de diversas sustancias.





▲ **Figura 4.1** Cuando  $\text{CO}_2$  se disuelve en agua, la disolución resultante es ligeramente ácida. Las cavernas de piedra caliza se forman por la acción disolvente de esta disolución ácida sobre el  $\text{CaCO}_3$  de la piedra caliza.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Cloruro de sodio, sacarosa  
(Sodium Chloride, Sucrose)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Electrólitos y no electrólitos  
(Electrolytes and Nonelectrolytes)

## 4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas

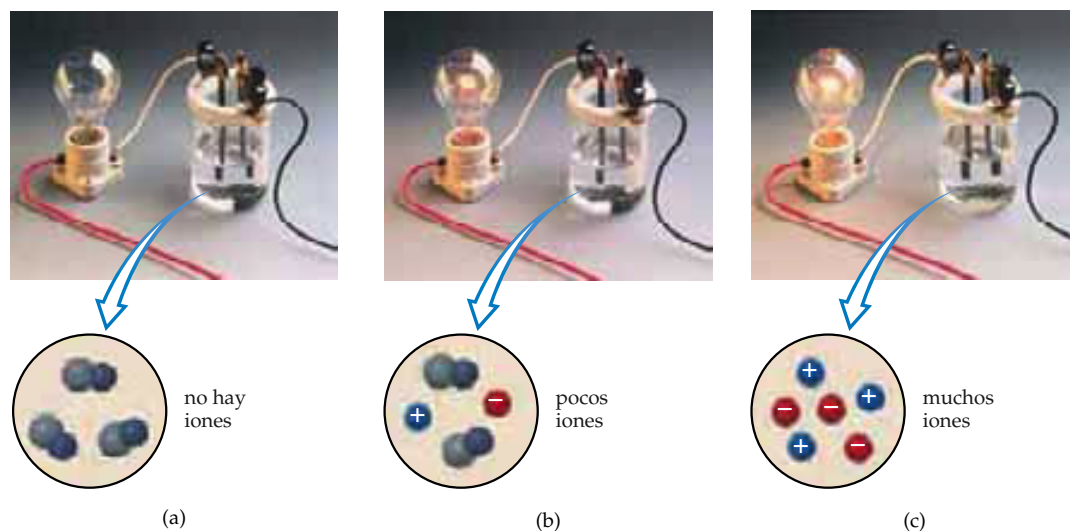
Una *disolución* es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. ∞ (Sección 1.2) La sustancia que está presente en mayor cantidad se llama **disolvente**. Las demás sustancias de la disolución se denominan **solutos**; y decimos que están disueltas en el disolvente. Por ejemplo, cuando disolvemos una pequeña cantidad de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) en una gran cantidad de agua, decimos que el agua es el disolvente y el cloruro de sodio es el soluto.

### Propiedades electrólíticas

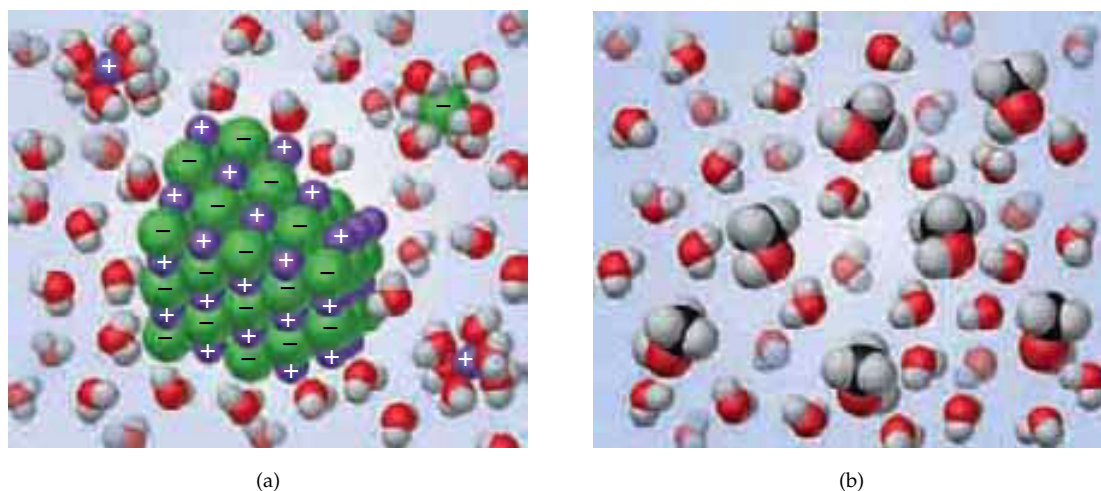
Imagine que prepara dos disoluciones acuosas, una disolviendo una cucharadita de sal de mesa (cloruro de sodio) en un vaso de agua, y la otra disolviendo una cucharadita de azúcar (sacarosa) en un vaso de agua. Ambas disoluciones son transparentes e incoloras. ¿En qué difieren? Una diferencia, que tal vez no sea inmediatamente obvia, está en su conductividad eléctrica: la disolución de sal es un buen conductor de la electricidad, pero la disolución de azúcar no lo es.

El que una disolución conduzca o no la electricidad puede determinarse empleando un dispositivo como el que se muestra en la figura 4.2 ▼. Para encender la bombilla, debe fluir una corriente eléctrica entre los dos electrodos que están sumergidos en la disolución. Aunque el agua en sí es mal conductor de la electricidad, la presencia de iones hace que las disoluciones acuosas se conviertan en buenos conductores. Los iones transportan carga eléctrica de un electrodo a otro, cerrando el circuito eléctrico. Así, la conductividad de las disoluciones de  $\text{NaCl}$  se puede atribuir a la presencia de iones en la disolución, y la falta de conductividad de las disoluciones de sacarosa indica la ausencia de iones. Cuando el  $\text{NaCl}$  se disuelve en agua, la disolución contiene iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , ambos rodeados por moléculas de agua. Cuando la sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) se disuelve en agua, la disolución sólo contiene moléculas neutras de sacarosa rodeadas por moléculas de agua.

Una sustancia (como el  $\text{NaCl}$ ) cuyas disoluciones acuosas contienen iones, y por tanto conducen la electricidad, se denomina **electrólito**. Una sustancia (como



▲ **Figura 4.2** Dispositivo para detectar iones en disolución. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contiene. (a) Una disolución de un no electrólito no contiene iones, y la bombilla no se enciende. (b y c) Una disolución de un electrólito contiene iones que actúan como portadores de carga y hacen que la bombilla se encienda. Si la disolución contiene pocos iones, la bombilla tendrá un brillo tenue, como en (b). Si la disolución contiene gran cantidad de iones, la bombilla brillará intensamente, como en (c).



▲ **Figura 4.3** (a) Disolución de un compuesto iónico. Cuando un compuesto iónico se disuelve en agua, las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  separan, rodean y dispersan los iones en el líquido. (b) El metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , un compuesto molecular, se disuelve sin formar iones. Podemos hallar las moléculas de metanol buscando las esferas negras, que representan átomos de carbono. Tanto en la parte (a) como en la (b), se han separado las moléculas de agua para poder ver más claramente las partículas de soluto.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) que no forma iones en disolución se denomina **no electrólito**. La diferencia entre  $\text{NaCl}$  y  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  se debe en gran medida al hecho de que  $\text{NaCl}$  es un compuesto iónico, en tanto que  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  es molecular.

### Compuestos iónicos en agua

Recuerde (Sección 2.7 y en especial la figura 2.23) que el  $\text{NaCl}$  sólido consiste en iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en una disposición ordenada. Cuando el  $\text{NaCl}$  se disuelve en agua, cada ion se separa de la estructura sólida y se dispersa por la disolución, como se muestra en la figura 4.3(a) ▲. Se dice que el sólido iónico se *disocia* en sus iones componentes al disolverse.

El agua es muy buen disolvente de los compuestos iónicos. Aunque es una molécula eléctricamente neutra, un extremo de la molécula (el átomo de O) es rico en electrones y por tanto tiene una carga negativa parcial. El otro extremo (los átomos de H) tiene una carga positiva parcial. Los iones positivos (cationes) son atraídos por el extremo negativo del  $\text{H}_2\text{O}$ , y los iones negativos (aniones) son atraídos por el extremo positivo. Al disolverse un compuesto iónico, los iones quedan rodeados por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como se muestra en la figura 4.3(a). Este proceso ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes y aniones se recombinen. Además, dado que los iones y sus “conchas” de moléculas de agua están libres para desplazarse, los iones se dispersan uniformemente en la disolución.

Casi siempre podemos predecir la naturaleza de los iones presentes en una disolución de un compuesto iónico a partir del nombre químico de la sustancia. Por ejemplo, el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) se disocia en iones sodio ( $\text{Na}^+$ ) y iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Es importante recordar las fórmulas y las cargas de los iones comunes (Tablas 2.4 y 2.5) para entender las formas en que los compuestos iónicos existen en disolución acuosa.

### Compuestos moleculares en agua


Cuando un compuesto molecular se disuelve en agua, la disolución por lo regular consiste en moléculas individuales dispersas en la disolución. Por ello, casi todos los compuestos moleculares son no electrólitos. Por ejemplo, una disolución de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en agua consiste exclusivamente en moléculas de  $\text{CH}_3\text{OH}$  dispersas en el agua [Figura 4.3(b)].




Ejercicios con el CD-ROM  
Disolución de  $\text{NaCl}$  en agua  
(Dissolution of  $\text{NaCl}$  in Water)



Ejercicios con el CD-ROM  
Etanol  
(Ethanol)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Electrólitos fuertes y débiles  
(Strong and Weak Electrolytes)

 Ejercicios con el CD-ROM  
HCl, ácido acético  
(HCl, Acetic Acid)

No obstante, hay unas cuantas sustancias moleculares cuyas disoluciones acuosas contienen iones. Las más importantes de éstas son los ácidos. Por ejemplo, cuando el  $\text{HCl}(g)$  se disuelve en agua para formar ácido clorhídrico,  $\text{HCl}(ac)$ , se *ioniza* o disgrega formando iones  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{Cl}^-(ac)$ .

### Electrólitos fuertes y débiles

Hay dos categorías de electrólitos, electrólitos fuertes y electrólitos débiles, que difieren en el grado en que conducen la electricidad. Los **electrólitos fuertes** son aquellos solutos que existen en disolución exclusivamente (o casi exclusivamente) como iones. Prácticamente todos los compuestos iónicos solubles (como  $\text{NaCl}$ ) y unos cuantos compuestos moleculares (como  $\text{HCl}$ ) son electrólitos fuertes. Los **electrólitos débiles** son aquellos solutos que existen en disolución principalmente en forma de moléculas, aunque hay una pequeña fracción que está en forma de iones. Por ejemplo, en una disolución de ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) la mayor parte del soluto está presente como moléculas de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; sólo una pequeña fracción (cerca del 1%) del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  está presente como iones  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(ac)$ .

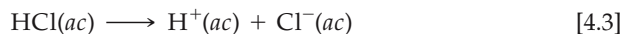
Debemos tener cuidado de no confundir el grado en el que un electrólito se disuelve con su calidad de fuerte o débil. Por ejemplo, el  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es extremadamente soluble en agua pero es un electrólito débil. En contraste, el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  no es muy soluble, pero la cantidad de la sustancia que sí se disuelve se disocia casi totalmente, así que el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  es un electrólito fuerte.

Cuando un electrólito débil, como el ácido acético, se ioniza en disolución, escribimos la reacción de la siguiente manera:



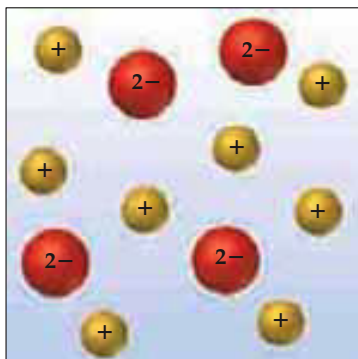
La doble flecha implica que la reacción es significativa en ambas direcciones. En cualquier momento dado algunas moléculas de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  se están ionizando para formar  $\text{H}^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Al mismo tiempo iones  $\text{H}^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  se están recombinando para formar  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . El equilibrio entre estos procesos opuestos determina las concentraciones relativas de iones y moléculas neutras. Este balance produce un estado de **equilibrio químico** que varía para los diferentes electrólitos débiles. Los equilibrios químicos son extremadamente importantes, y dedicaremos los capítulos 15 a 17 a examinarlos a fondo.

Los químicos emplean una flecha doble para representar la ionización de los electrólitos débiles y una flecha sencilla para representar la ionización de los electrólitos fuertes. Dado que el  $\text{HCl}$  es un electrólito fuerte, escribimos la ecuación para la ionización del  $\text{HCl}$  como sigue:



La flecha sencilla indica que los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  no muestran tendencia a recombinarse en agua para formar moléculas de  $\text{HCl}$ .

En las secciones que siguen comenzaremos a examinar más de cerca la forma en que podemos utilizar la composición de un compuesto para predecir si se trata de un electrólito fuerte, un electrólito débil o un no electrólito. Por el momento, lo importante es recordar que *los compuestos iónicos solubles son electrólitos fuertes*. Identificamos los compuestos iónicos porque constan de metales y no metales [como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ] o contienen el ion amonio,  $\text{NH}_4^+$  [como  $\text{NH}_4\text{Br}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ].



#### EJERCICIO TIPO 4.1

El diagrama de la izquierda representa una disolución acuosa de uno de los compuestos siguientes:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  o  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . ¿Cuál disolución es la que mejor representa?

**Solución** El diagrama muestra el doble de cationes que de aniones, lo cual es congruente con la fórmula del  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

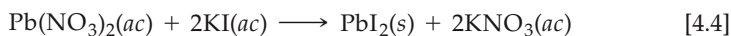
#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Si tuviera que dibujar diagramas (como el de la izquierda) para representar disoluciones acuosas de cada uno de los compuestos iónicos siguientes, ¿cuántos aniones dibujaría si el diagrama incluyera seis cationes? (a)  $\text{NiSO}_4$ ; (b)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; (c)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; (d)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Respuestas:** (a) 6; (b) 12; (c) 2; (d) 9

## 4.2 Reacciones de precipitación

En la figura 4.4 ▼ vemos cómo se mezclan dos disoluciones, una que contiene nitrato de plomo [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] y otra que contiene yoduro de potasio (KI). La reacción entre estos dos solutos da origen a un producto amarillo insoluble. Las reacciones que dan por resultado la formación de un producto insoluble se denominan **reacciones de precipitación**. Un **precipitado** es un sólido insoluble que se forma por una reacción en disolución. En la figura 4.4, el precipitado es yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ), un compuesto que tiene una solubilidad muy baja en agua:

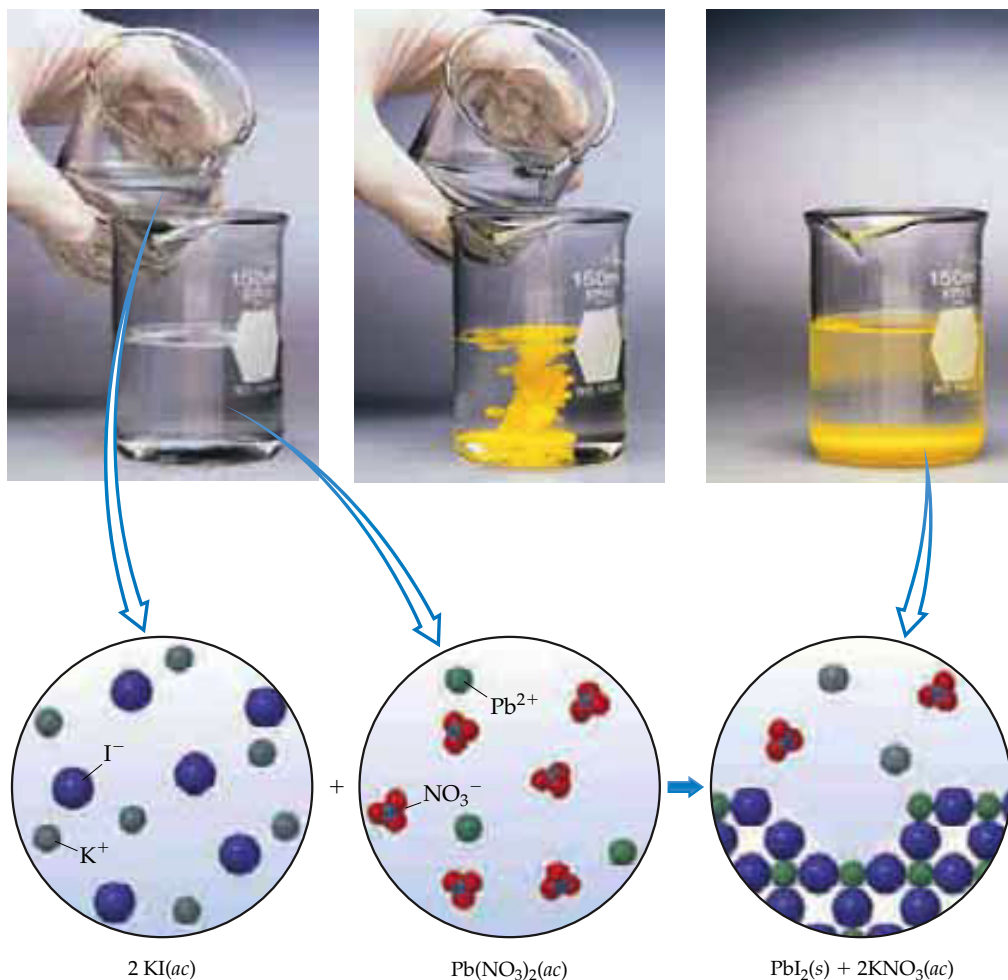


El otro producto de esta reacción, nitrato de potasio, permanece en disolución.

Se dan reacciones de precipitación cuando *ciertos pares de iones con carga opuesta se atraen con tanta fuerza que forman un sólido iónico insoluble*. Para predecir si ciertas combinaciones de iones forman o no compuestos insolubles, necesitamos considerar algunas reglas o lineamientos que atañen a la solubilidad de los compuestos iónicos comunes.



Ejercicios con el CD-ROM  
Reacciones de precipitación  
(Precipitation Reactions)



▲ **Figura 4.4** La adición de una disolución incolora de yoduro de potasio (KI) a una disolución incolora de nitrato de plomo [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] produce un precipitado amarillo de yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) que lentamente se asienta al fondo del vaso.

### Reglas de solubilidad para compuestos iónicos

La **solubilidad** de una sustancia es la cantidad de esa sustancia que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente. Sólo  $1.2 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{PbI}_2$  se disuelve en un litro de agua a  $25^\circ\text{C}$ . En nuestras explicaciones, nos referiremos a cualquier sustancia con una solubilidad menor que 0.01 mol/L como *insoluble*. En tales casos la atracción entre los iones con carga opuesta en el sólido es demasiado grande y las moléculas de agua no pueden disgregarlos significativamente, así que la sustancia permanece en su mayor parte sin disolverse.

Desafortunadamente, no existen reglas basadas en propiedades físicas sencillas, como la carga iónica, para orientarnos si queremos predecir si un compuesto iónico dado es soluble o no. Sin embargo, observaciones experimentales han dado pie a reglas empíricas para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos. Por ejemplo, los experimentos han revelado que todos los compuestos iónicos comunes que contienen el anión nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , son solubles en agua. En la tabla 4.1 ▼ se presenta un resumen de las reglas de solubilidad para los compuestos iónicos comunes. La tabla está organizada con base en el anión del compuesto, pero revela muchas cosas importantes acerca de los cationes. Observe que *todos los compuestos iónicos comunes de los iones de metales alcalinos (grupo 1A de la tabla periódica) y del ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) son solubles en agua*.

**TABLA 4.1** Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes

Compuestos iónicos solubles	Excepciones importantes
Compuestos que contienen $\text{NO}_3^-$	Ninguna
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	Ninguna
$\text{Cl}^-$	Compuestos de $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
$\text{Br}^-$	Compuestos de $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
$\text{I}^-$	Compuestos de $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	Compuestos de $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
Compuestos iónicos insolubles	Excepciones importantes
Compuestos que contienen $\text{S}^{2-}$	Compuestos de $\text{NH}_4^+$ , los cationes de metales alcalinos, y $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ y $\text{Ba}^{2+}$
$\text{CO}_3^{2-}$	Compuestos de $\text{NH}_4^+$ y los cationes de metales alcalinos
$\text{PO}_4^{3-}$	Compuestos de $\text{NH}_4^+$ y los cationes de metales alcalinos
$\text{OH}^-$	Compuestos de los cationes de metales alcalinos, y $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ y $\text{Ba}^{2+}$

#### EJERCICIO TIPO 4.2

Clasifique los compuestos iónicos siguientes como solubles o insolubles en agua: (a) carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); (b) sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ).

#### Solución

**Análisis:** Nos dan los nombres y fórmulas de dos compuestos iónicos y nos piden predecir si serán solubles o insolubles en agua.

**Estrategia:** Podemos usar la tabla 4.1 para contestar la pregunta. Debemos concentrarnos en el anión de cada compuesto porque la tabla está organizada por aniones.

**Resolución:** (a) Según la tabla 4.1, casi todos los carbonatos son insolubles, pero los carbonatos de los cationes de metales alcalinos (como el ion sodio) son una excepción de la regla y son solubles. Por tanto,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es soluble en agua.

(b) La tabla indica que, si bien casi todos los sulfatos son solubles en agua, el de  $\text{Pb}^{2+}$  es una excepción. Por tanto,  $\text{PbSO}_4$  es insoluble en agua.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: (a) hidróxido de cobalto(II); (b) nitrato de bario; (c) fosfato de amonio.

**Respuestas:** (a) insoluble; (b) soluble; (c) soluble

Para predecir si se formará o no un precipitado cuando se mezclen soluciones acuosas de dos electrólitos fuertes, debemos (1) tomar nota de los iones presentes en los reactivos, (2) considerar las posibles combinaciones de los cationes y aniones, y (3) usar la tabla 4.1 para determinar si cualquiera de esas combinaciones es insoluble. Por ejemplo, ¿se formará un precipitado al mezclar soluciones de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y de  $\text{NaOH}$ ? Dado que tanto el  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  como el  $\text{NaOH}$  son compuestos iónicos solubles, ambos son electrólitos fuertes. La mezcla de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(ac)$  y  $\text{NaOH}(ac)$  produce inicialmente una disolución que contiene iones  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ . ¿Cualesquiera de los cationes interactuará con cualquiera de los aniones para formar un compuesto insoluble? Además de los reactivos, las otras posibles interacciones son  $\text{Mg}^{2+}$  con  $\text{OH}^-$  y  $\text{Na}^+$  con  $\text{NO}_3^-$ . La tabla 4.1 nos dice que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es insoluble y por tanto formará un precipitado. El  $\text{NaNO}_3$ , en cambio, es soluble, así que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  permanecerán en disolución. La ecuación química balanceada para la reacción de precipitación es



### Reacciones de intercambio (metátesis)

En la ecuación 4.5 vemos que los cationes de los dos reactivos intercambian aniones: el  $\text{Mg}^{2+}$  se queda con el  $\text{OH}^-$  y el  $\text{Na}^+$  se queda con el  $\text{NO}_3^-$ . Las fórmulas químicas de los productos se basan en las cargas de los iones: se requieren dos iones  $\text{OH}^-$  para producir un compuesto neutro con  $\text{Mg}^{2+}$ , y se necesita un ion  $\text{NO}_3^-$  para dar un compuesto neutro con  $\text{Na}^+$ .  $\infty$  (Sección 2.7) Para poder balancear la ecuación, es preciso determinar las fórmulas químicas de los productos.

Las reacciones en las que los iones positivos y los iones negativos parecen cambiar de compañero se ajustan a la siguiente ecuación general:



*Ejemplo:*  $\text{AgNO}_3(ac) + \text{KCl}(ac) \longrightarrow \text{AgCl}(s) + \text{KNO}_3(ac)$

Tales reacciones se denominan **reacciones de intercambio** o **reacciones de metátesis** (que en griego significa “trasponer”). Las reacciones de precipitación se ajustan a este patrón lo mismo que muchas reacciones ácido-base, como veremos en la Sección 4.3.

#### EJERCICIO TIPO 4.3

(a) Prediga la identidad del precipitado que se forma cuando se mezclan soluciones de  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . (b) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción.

#### Solución

**Análisis:** Nos dan dos reactivos iónicos y nos piden predecir el producto insoluble que forman.

**Estrategia:** Necesitamos escribir los iones presentes en los reactivos e intercambiar los aniones de los dos cationes. Una vez que hayamos escrito las fórmulas químicas de esos productos, podremos usar la tabla 4.1 para determinar cuál es insoluble en agua. Al conocer los productos, podremos escribir la ecuación de la reacción.

**Resolución:** (a) Los reactivos contienen iones  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Si intercambiamos los aniones, tendremos  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{KCl}$ . Según la tabla 4.1, casi todos los compuestos de  $\text{SO}_4^{2-}$  son solubles, pero los de  $\text{Ba}^{2+}$  son una excepción. Por tanto, el  $\text{BaSO}_4$  es insoluble y se precipitará de la disolución. El  $\text{KCl}$ , en cambio, es soluble.

(b) Por la parte (a), sabemos que las fórmulas químicas de los productos son  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{KCl}$ . La ecuación balanceada, indicando las fases, es



#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) ¿Qué compuesto se precipita cuando se mezclan disoluciones de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{LiOH}$ ? (b) Escriba la ecuación balanceada de la reacción. (c) ¿Se formará un precipitado al mezclar soluciones de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KOH}$ ?

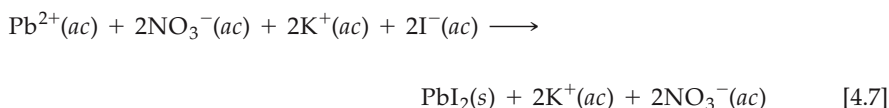
**Respuestas:** (a)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; (b)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 6\text{LiOH}(ac) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3\text{Li}_2\text{SO}_4(ac)$ ; (c) No (ambos posibles productos son solubles en agua)

### Ecuaciones iónicas

Al escribir ecuaciones químicas para reacciones en disolución acuosa, suele ser útil indicar explícitamente si las sustancias disueltas están presentes de forma predominante como iones o como moléculas. Volvamos a considerar la reacción de precipitación entre  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $2\text{KI}$ , que mostramos en la figura 4.4:

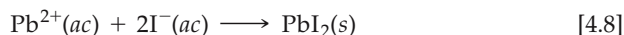


Una ecuación escrita de este modo, mostrando las fórmulas químicas completas de los reactivos y productos, se denomina **ecuación molecular** porque muestra las fórmulas químicas de los reactivos y productos sin indicar su carácter iónico. Puesto que tanto  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  como  $\text{KI}$  y  $\text{KNO}_3$  son compuestos iónicos solubles y por tanto electrólitos fuertes, podríamos escribir la ecuación química a modo de indicar explícitamente los iones que están en la disolución:



Una ecuación escrita en esta forma con todos los electrólitos fuertes solubles como iones se denomina **ecuación iónica completa**.

Adviértase que  $\text{K}^+(ac)$  y  $\text{NO}_3^-(ac)$  aparecen en ambos miembros de la ecuación 4.7. Los iones que aparecen en formas idénticas tanto entre los reactivos como entre los productos de una ecuación iónica completa se llaman **iones espectadores**; están presentes, pero no desempeñan un papel directo en la reacción. Si se omiten los iones espectadores de la ecuación (se cancelan como cantidades algebraicas), nos queda la **ecuación iónica neta**:



Las ecuaciones iónicas netas incluyen sólo los iones y moléculas que intervienen directamente en la reacción. La carga se conserva en las reacciones, así que la suma de las cargas de los iones debe ser la misma en ambos miembros de una ecuación iónica neta balanceada. En este caso, la carga  $2+$  del catión y las dos cargas  $1-$  de los aniones suman cero, la carga del producto eléctricamente neutro. *Si todos los iones de una ecuación iónica completa son espectadores, no hay reacción.*

Las ecuaciones iónicas netas se usan ampliamente para ilustrar las similitudes entre un gran número de reacciones en las que intervienen electrólitos. Por ejemplo, la ecuación 4.8 expresa la característica esencial de la reacción de precipitación entre cualquier electrólito fuerte que contiene  $\text{Pb}^{2+}$  y cualquier electrólito fuerte que contiene  $\text{I}^-$ : los iones  $\text{Pb}^{2+}(ac)$  e  $\text{I}^-(ac)$  se combinan para formar un precipitado de  $\text{PbI}_2$ . Así, una ecuación iónica neta pone de manifiesto que más de un conjunto de reactivos puede dar lugar a la misma reacción neta. La ecuación completa, en cambio, identifica los reactivos reales que participan en una reacción.

Las ecuaciones iónicas netas también ponen de manifiesto que el comportamiento químico de una disolución de electrólitos fuertes puede atribuirse a los diversos tipos de iones que contiene. Las disoluciones acuosas de  $\text{KI}$  y las de  $\text{MgI}_2$ , por ejemplo, tienen muchas similitudes químicas porque ambas contienen iones  $\text{I}^-$ . Cada clase de ion tiene sus propias características químicas, que son muy diferentes de las de su átomo progenitor.

Los pasos que siguen resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas netas:

1. Escribir una ecuación molecular balanceada para la reacción.
2. Replantear la ecuación mostrando los iones que se forman en disolución cuando cada electrólito fuerte soluble se disocia en sus iones componentes (se ioniza). *Sólo los electrólitos fuertes disueltos en disolución acuosa se escriben en forma iónica.*
3. Identificar y cancelar los iones espectadores.



Ejercicios con el CD-ROM  
Escribir una ecuación iónica neta  
(Writing a Net Ionic Equation)

**EJERCICIO TIPO 4.4**

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que se da cuando se mezclan disoluciones de cloruro de calcio y carbonato de sodio.

**Solución**

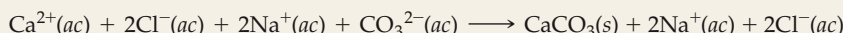
**Análisis:** Nuestra tarea consiste en escribir una ecuación iónica neta para una reacción de precipitación, dados los nombres de los reactivos presentes en disolución.

**Estrategia:** Primero necesitamos escribir las fórmulas químicas de los reactivos y productos y determinar cuál producto es insoluble. Luego escribimos y balanceamos la ecuación molecular. A continuación, escribimos los electrolitos fuertes solubles en forma de iones separados, para obtener la ecuación iónica completa. Por último, eliminamos los iones espectadores para obtener la ecuación iónica neta.

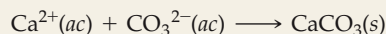
**Resolución:** El cloruro de calcio se compone de iones calcio,  $\text{Ca}^{2+}$ , e iones cloruro,  $\text{Cl}^-$ ; por tanto, una disolución acuosa de la sustancia es  $\text{CaCl}_2(ac)$ . El carbonato de sodio se compone de iones  $\text{Na}^+$  y iones  $\text{CO}_3^{2-}$ ; por tanto, una disolución acuosa de este compuesto es  $\text{Na}_2\text{CO}_3(ac)$ . En las ecuaciones moleculares de reacciones de precipitación, los aniones y cationes cambian de compañero. Por tanto, juntamos  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  para dar  $\text{CaCO}_3$  y juntamos  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  para dar  $\text{NaCl}$ . Según las reglas de solubilidad de la tabla 4.1,  $\text{CaCO}_3$  es insoluble y  $\text{NaCl}$  es soluble. La ecuación molecular balanceada es



En una ecuación iónica completa, *sólo* los electrolitos sólidos disueltos (como los compuestos iónicos solubles) se escriben como iones separados. Como nos recuerdan las designaciones (*ac*), el  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaCl}$  están disueltos en la disolución. Además, todos son electrolitos fuertes. El  $\text{CaCO}_3$  es un compuesto iónico, pero no es soluble; por ello, no escribimos su fórmula como iones separados. Así, la ecuación iónica completa es



$\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  son iones espectadores. Si los cancelamos, obtendremos la ecuación iónica neta siguiente:



**Comprobación:** Podemos verificar nuestro resultado confirmando que tanto los elementos como la carga eléctrica estén balanceados. Cada miembro tiene 1 Ca, 1 C y 3 O, y la carga neta en cada miembro es igual a 0.

**Comentario:** Si ninguno de los iones de una ecuación iónica sale de la disolución o se transforma de alguna manera, entonces todos son iones espectadores y no hay reacción.

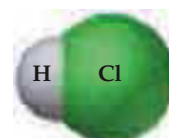
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la ecuación iónica neta de la reacción de precipitación que se da cuando se mezclan disoluciones acuosas de nitrato de plata y fosfato de potasio.

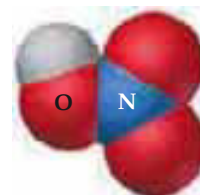
**Respuesta:**  $3\text{Ag}^+(ac) + \text{PO}_4^{3-}(ac) \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4(s)$



▲ **Figura 4.5** Algunos ácidos (izquierda) y bases (derecha) comunes que se usan en el hogar.



HCl



$\text{HNO}_3$



$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

## 4.3 Reacciones ácido-base

Muchos ácidos y bases son sustancias industriales y caseras (Figura 4.5 ►), y algunos son componentes importantes de los fluidos biológicos. Por ejemplo, el ácido clorhídrico no sólo es un compuesto industrial importante, sino también el principal constituyente del jugo gástrico del estómago. Además, los ácidos y bases son electrolitos comunes.

### Ácidos

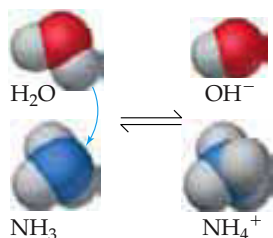
Los **ácidos** son sustancias que se ionizan en disolución acuosa para formar iones hidrógeno y así aumentar la concentración de iones  $\text{H}^+(ac)$ . Dado que un átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón,  $\text{H}^+$  no es más que un protón. Por ello, es común llamar a los ácidos donadores de protones. Al margen se muestran modelos moleculares de tres ácidos comunes, HCl,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

Las moléculas de diferentes ácidos pueden ionizarse para formar diferentes números de iones  $\text{H}^+$ . Tanto el HCl como el  $\text{HNO}_3$  son ácidos *monopróticos*, que producen un  $\text{H}^+$  por molécula de ácido. El ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es un ejemplo de ácido





Ejercicios con el CD-ROM  
Introducción a ácidos acuosos,  
Introducción a bases acuosas  
(Introduction to Aqueous Acids,  
Introduction to Aqueous Bases)



▲ **Figura 4.6** Una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  actúa como donador de protones (ácido) y el  $\text{NH}_3$  actúa como aceptor de protones (base). Sólo una fracción del  $\text{NH}_3$  reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$ ; el  $\text{NH}_3$  es un electrólito débil.

*diprótico*, que produce dos iones  $\text{H}^+$  por molécula de ácido. La ionización del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y otros ácidos dipróticos se da en dos pasos:

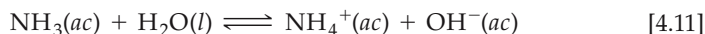


Aunque el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un electrólito fuerte, sólo la primera ionización es total. Así, las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico contienen una mezcla de  $\text{H}^+(ac)$ ,  $\text{HSO}_4^-(ac)$  y  $\text{SO}_4^{2-}(ac)$ .

## Bases

Las **bases** son sustancias que aceptan (reaccionan con) iones  $\text{H}^+$ . Las bases producen iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) cuando se disuelven en agua. Los hidróxidos iónicos como  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se cuentan entre las bases más comunes. Cuando éstas se disuelven en agua, se disocian en sus iones componentes, introduciendo iones  $\text{OH}^-$  en la disolución.

También pueden ser bases los compuestos que no contienen iones  $\text{OH}^-$ . El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), por ejemplo, es una base común; cuando se agrega al agua, acepta un ion  $\text{H}^+$  de la molécula de agua y así produce un ion  $\text{OH}^-$  (Figura 4.6 ◀):



Dado que sólo una pequeña fracción del  $\text{NH}_3$  (cerca de 1%) forma iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{OH}^-$ , el amoníaco es un electrólito débil.

## Ácidos y bases fuertes y débiles

Los ácidos y bases que son electrólitos fuertes (que se ionizan totalmente en disolución) se denominan **ácidos fuertes** y **bases fuertes**. Los que son electrólitos débiles (parcialmente ionizados) se denominan **ácidos débiles** y **bases débiles**. Los ácidos fuertes son más reactivos que los débiles cuando la reactividad depende únicamente de la concentración de  $\text{H}^+(ac)$ . Sin embargo, la reactividad de un ácido puede depender del anión, además de  $\text{H}^+(ac)$ . Por ejemplo, el ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ) es un ácido débil (sólo está ionizado parcialmente en disolución acuosa), pero es muy reactivo y ataca vigorosamente muchas sustancias, incluido el vidrio. Esta reactividad se debe a la acción combinada de  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{F}^-(ac)$ .

En la tabla 4.2 ▼ se presentan los ácidos y bases fuertes comunes. Recomendamos memorizar estos compuestos. Al examinar la tabla, tome nota en primer lugar de que algunos de los ácidos más comunes, como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , son fuertes. Segundo, tres de los ácidos fuertes son resultado de la combinación de un átomo de hidrógeno y uno de halógeno. Sin embargo, el  $\text{HF}$  es un ácido débil. Tercero, la lista de ácidos fuertes es muy corta; la mayor parte de los ácidos son débiles. Cuarto, las únicas bases fuertes comunes son los hidróxidos de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  (los metales alcalinos, grupo 1A) y los hidróxidos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  (los metales alcali-

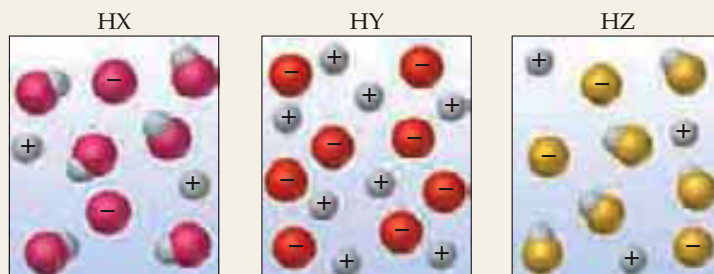
**TABLA 4.2** Ácidos y bases fuertes comunes

Ácidos fuertes	Bases fuertes
Clorhídrico, $\text{HCl}$	Hidróxidos de metales del grupo 1A ( $\text{LiOH}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{RbOH}$ , $\text{CsOH}$ )
Bromhídrico, $\text{HBr}$	Hidróxidos de metales pesados del grupo 2A [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ]
Yodhídrico, $\text{HI}$	
Clórico, $\text{HClO}_3$	
Perclórico, $\text{HClO}_4$	
Nítrico, $\text{HNO}_3$	
Sulfúrico, $\text{H}_2\text{SO}_4$	

noterresos pesados, grupo 2A). Éstos son los hidróxidos metálicos solubles comunes. Casi todos los demás hidróxidos metálicos son insolubles en agua. La base débil más común es  $\text{NH}_3$ , que reacciona con agua para formar iones  $\text{OH}^-$  (Ecuación 4.11).

#### EJERCICIO TIPO 4.5

Los diagramas siguientes representan soluciones acuosas de tres ácidos (HX, HY y HZ), habiéndose omitido las moléculas de agua para mayor claridad. Ordénelos del más fuerte al más débil.



**Solución** El ácido más fuerte es el que más iones  $\text{H}^+$  y menos moléculas de ácido no disociado tiene en disolución; por tanto, el orden es  $\text{HY} > \text{HZ} > \text{HX}$ . HY es un ácido fuerte porque está totalmente ionizado (no hay moléculas de HY en disolución), mientras que tanto HX como HZ son ácidos débiles, cuyas disoluciones consisten en una mezcla de moléculas y iones.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Imagine un diagrama que muestra 10 iones  $\text{Na}^+$  y 10 iones  $\text{OH}^-$ . Si esta disolución se mezcla con la de HY (representada arriba), ¿qué aspecto tendría el diagrama que representa la disolución después de haberse efectuado cualquier reacción posible? (Los iones  $\text{H}^+$  reaccionan con iones  $\text{OH}^-$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$ .)

**Respuestas:** El diagrama final mostraría 10 iones  $\text{Na}^+$ , 2 iones  $\text{OH}^-$ , 8 iones  $\text{Y}^-$  y 8 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Cómo identificar electrolitos fuertes y débiles

Si recordamos los ácidos y bases fuertes comunes (Tabla 4.2) y también que el  $\text{NH}_3$  es una base débil, podremos hacer predicciones razonables acerca del comportamiento electrolítico de un gran número de sustancias solubles en agua. La tabla 4.3  $\blacktriangledown$  resume nuestras observaciones acerca de los electrolitos. Para clasificar una sustancia soluble como electrolito fuerte, electrolito débil o no electrolito, simplemente recorreremos la tabla de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha. Primero nos preguntamos si la sustancia es iónica o molecular. Si es iónica, es un electrolito fuerte. Si es molecular, nos preguntamos si es un ácido (¿la primera letra de su fórmula química es H?). Si es un ácido, nos apoyamos en la lista memorizada de la tabla 4.2 para determinar si es un electrolito fuerte o débil. Si un ácido no aparece en la tabla 4.2, probablemente es un electrolito débil. Por ejemplo,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y  $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  no aparecen en la tabla 4.2 y son ácidos débiles.  $\text{NH}_3$  es la única base débil que consideraremos en este capítulo. (Hay compuestos llamados aminas que están relacionados con  $\text{NH}_3$  y también son bases moleculares, pero aplazaremos su estudio hasta el capítulo 16.) Por último, cualquier sustancia molecular que veamos en este capítulo y que no sea un ácido ni  $\text{NH}_3$  probablemente es un no electrolito.



Ejercicios con el CD-ROM  
Ácidos fuertes  
(Strong Acids)

**TABLA 4.3** Resumen del comportamiento electrolítico de los compuestos comunes solubles iónicos y moleculares

	Electrolito fuerte	Electrolito débil	No electrolito
<b>Iónico</b>	Todos	Ninguno	Ninguno
<b>Molecular</b>	Ácidos fuertes (véase la tabla 4.2)	Ácidos débiles (H...) Bases débiles ( $\text{NH}_3$ )	Todos los demás compuestos

**EJERCICIO TIPO 4.6**

Clasifique cada una de las siguientes sustancias como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etanol),  $\text{HCHO}_2$  (ácido fórmico),  $\text{KOH}$ .

**Solución**

**Análisis:** Nos dan varias fórmulas químicas y se nos pide clasificar cada sustancia como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito.

**Estrategia:** La estrategia que seguimos se bosqueja en la tabla 4.3. Podemos predecir si una sustancia es iónica o molecular con base en su composición. Como vimos en la Sección 2.7, la mayor parte de los compuestos iónicos que veremos en este texto se componen de un metal y un no metal, en tanto que los compuestos moleculares generalmente se componen exclusivamente de no metales.

**Resolución:** Dos compuestos se ajustan al criterio de compuestos iónicos:  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{KOH}$ . Ambos son electrólitos fuertes. Los demás compuestos son moleculares. Dos de ellos,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCHO}_2$ , son ácidos. El ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , es un ácido fuerte común (un electrólito fuerte), como se indica en la tabla 4.2. Puesto que la mayor parte de los ácidos son débiles, lo más seguro es que  $\text{HCHO}_2$  sea un ácido débil (electrólito débil). Esto es correcto. El compuesto molecular restante,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , no es ácido ni base, así que es un no electrólito.

**Comprobación:** Aunque el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  tiene un grupo  $\text{OH}$ , no es un hidróxido metálico, así que no es una base. Más bien, es un miembro de una clase de compuestos orgánicos que tienen enlaces  $\text{C}-\text{OH}$  y que se denominan alcoholes.  $\infty$  (Sección 2.9)

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Considere soluciones en las que 0.1 mol de cada uno de los compuestos siguientes se ha disuelto en 1 L de agua:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (nitrato de calcio),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (glucosa),  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (acetato de sodio),  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ácido acético). Ordene las disoluciones de menor a mayor conductividad eléctrica, con base en el hecho de que, cuantos más iones haya en disolución, mayor será la conductividad.

**Respuesta:**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (no electrólito) <  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (electrólito débil, existe principalmente en forma de moléculas, con pocos iones) <  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (electrólito fuerte que produce dos iones,  $\text{Na}^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ) <  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (electrólito fuerte que produce tres iones,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $2\text{NO}_3^-$ )

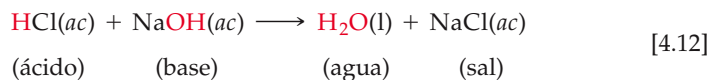


▲ **Figura 4.7** El indicador ácido-base azul de bromotimol es azul en disolución básica y amarillo en disolución ácida. El matraz de la izquierda muestra el indicador en presencia de una base, amoníaco acuoso (aquí rotulado como hidróxido de amonio). El matraz de la derecha muestra el indicador en presencia de ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ .

**Reacciones de neutralización y sales**

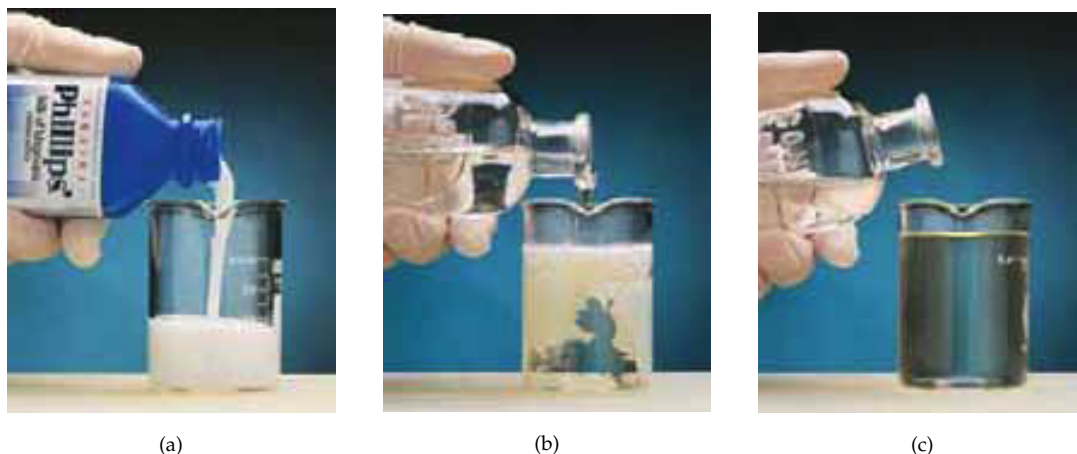
Las disoluciones de ácidos y bases tienen propiedades muy distintas. Los ácidos tienen sabor agrio, en tanto que las bases son amargas.\* Los ácidos pueden alterar el color de ciertos tintes de forma distinta al efecto que tiene una base (Figura 4.7 ◀). Por ejemplo, el tinte llamado tornasol cambia de azul a rojo con un ácido, y de rojo a azul con una base. Además, las disoluciones ácidas y básicas difieren de varias formas importantes en sus propiedades químicas, lo cual exploraremos en este capítulo y en capítulos posteriores.

Si mezclamos una disolución de un ácido y una de una base, se da una **reacción de neutralización**. Los productos de la reacción no tienen ninguna de las propiedades características de la disolución de ácido ni de la de base. Por ejemplo, cuando se mezcla ácido clorhídrico con una disolución de hidróxido de sodio, ocurre la siguiente reacción:



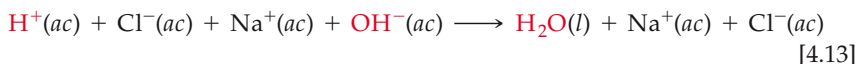
Agua y sal de mesa,  $\text{NaCl}$ , son los productos de la reacción. Por analogía con esta reacción, el término **sal** se usa ahora para referirse a cualquier compuesto iónico cuyo catión proviene de una base (por ejemplo,  $\text{Na}^+$  de  $\text{NaOH}$ ) y cuyo anión proviene de un ácido (por ejemplo,  $\text{Cl}^-$  de  $\text{HCl}$ ). En general, una *reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal*.

\* Degustar disoluciones químicas no es una práctica aconsejable. No obstante, todos hemos tenido en la boca ácidos como el ácido ascórbico (vitamina C), el ácido acetil salicílico (aspirina) y el ácido cítrico (en cítricos), y ya conocemos su sabor agrio característico. Los jabones, que son básicos, tienen el sabor amargo característico de las bases.



▲ **Figura 4.8** (a) La leche de magnesia es una suspensión de hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ , en agua. (b) El hidróxido de magnesio se disuelve al agregarse ácido clorhídrico,  $\text{HCl}(\text{ac})$ . (c) La disolución transparente final contiene  $\text{MgCl}_2(\text{ac})$  soluble, como indica la ecuación 4.15.

Puesto que  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaCl}$  son electrolitos fuertes solubles, la ecuación iónica completa correspondiente a la ecuación 4.12 es

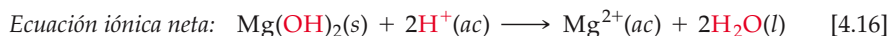
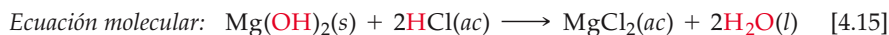


Por tanto, la ecuación iónica neta es



La ecuación 4.14 resume la característica fundamental de la reacción de neutralización entre cualquier ácido fuerte y cualquier base fuerte. Iones  $\text{H}^+(\text{ac})$  y  $\text{OH}^-(\text{ac})$  se combinan para formar  $\text{H}_2\text{O}$ .

La figura 4.8 ▲ muestra la reacción entre ácido clorhídrico y otra base,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que es insoluble en agua. Vemos cómo una suspensión blanca lechosa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , llamada leche de magnesia, se disuelve durante la reacción de neutralización:



Cabe señalar que los iones  $\text{OH}^-$  (que en esta ocasión están en un reactivo sólido) y los iones  $\text{H}^+$  se combinan para formar  $\text{H}_2\text{O}$ . Dado que los iones intercambian compañeros, las reacciones de neutralización entre ácidos e hidróxidos metálicos también son reacciones de metátesis.

#### EJERCICIO TIPO 4.7

(a) Escriba una ecuación química completa balanceada para la reacción entre disoluciones acuosas de ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) e hidróxido de bario [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ]. (b) Escriba la ecuación iónica neta para esta reacción.

#### Solución

**Análisis:** Nos dan las fórmulas químicas de un ácido y una base y nos piden escribir una ecuación química balanceada y luego una ecuación iónica neta para su reacción de neutralización.

**Estrategia:** Como indica la ecuación 4.12 y la frase en cursivas que le sigue, las reacciones de neutralización forman dos productos,  $\text{H}_2\text{O}$  y una sal. Examinaremos el catión de la base y el anión del ácido para determinar la composición de la sal.

**Resolución:** (a) La sal contendrá el catión de la base ( $\text{Ba}^{2+}$ ) y el anión del ácido ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ). Por tanto, la fórmula de la sal es  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Según las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, este compuesto es soluble. La ecuación no balanceada de la reacción de neutralización es



Para balancear la ecuación, debemos tener dos moléculas de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  que proporcionen los dos iones  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  y los dos iones  $\text{H}^+$  que se requieren para combinarse con los dos iones  $\text{OH}^-$  de la base. La ecuación balanceada es



(b) Para escribir la ecuación iónica, es preciso determinar si cada uno de los compuestos en disolución acuosa es o no un electrólito fuerte.  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es un electrólito débil (ácido débil),  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  es un electrólito fuerte y  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  también es un electrólito fuerte. Por tanto, la ecuación iónica completa es



La eliminación de los iones espectadores da



La simplificación de los coeficientes da la ecuación iónica neta.



**Comprobación:** Podemos determinar si la ecuación molecular está balanceada correctamente contando el número de átomos de cada tipo en ambos lados de la flecha. (Hay 10 H, 6 O, 4 C y 1 Ba en cada miembro.) No obstante, suele ser más fácil verificar las ecuaciones contando grupos: hay 2 grupos de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  además de 1 Ba y 4 átomos adicionales de H y 2 de O en cada miembro de la ecuación. La ecuación iónica neta es correcta porque los números de cada tipo de elemento y la carga neta son los mismos en ambos miembros de la ecuación.

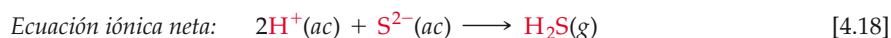
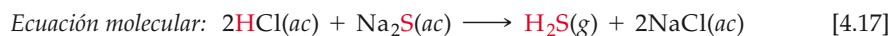
#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH). (b) Escriba la ecuación iónica neta para esta reacción.

**Respuestas:** (a)  $\text{H}_2\text{CO}_3(ac) + 2\text{KOH}(ac) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{K}_2\text{CO}_3(ac)$ ; (b)  $\text{H}_2\text{CO}_3(ac) + 2\text{OH}^-(ac) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_3^{2-}(ac)$ ; (el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es un electrólito débil, mientras que KOH y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  son electrólitos fuertes.)

### Reacciones ácido-base con formación de gas

Hay muchas bases además de  $\text{OH}^-$  que reaccionan con  $\text{H}^+$  para formar compuestos moleculares. Dos que podríamos usar en el laboratorio son el ion sulfuro y el ion carbonato. Ambos aniones reaccionan con ácidos para formar gases que son poco solubles en agua. El sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) la sustancia que confiere a los huevos podridos su repugnante olor, se forma cuando un ácido fuerte como  $\text{HCl}(ac)$  reacciona con un sulfuro metálico como  $\text{Na}_2\text{S}$ :



Los carbonatos y bicarbonatos reaccionan con ácidos para formar  $\text{CO}_2$  gaseoso. La reacción de  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{HCO}_3^-$  con un ácido produce primero ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Por ejemplo, cuando se añade ácido clorhídrico al bicarbonato de sodio, ocurre la reacción siguiente:

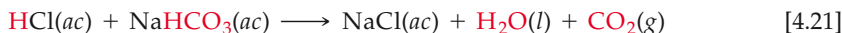


El ácido carbónico es inestable; si está presente en disolución en suficiente concentración, se descompone para formar  $\text{CO}_2$ , que escapa de la disolución como gas.



La descomposición de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  produce burbujas de  $\text{CO}_2$  gaseoso, como se muestra en la figura 4.9 ►. La reacción total se resume en las ecuaciones siguientes:

*Ecuación molecular:*



*Ecuación iónica neta:*



Tanto  $\text{NaHCO}_3$  como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se usan como neutralizadores de ácido en derrames de ácidos. La sal bicarbonato o carbonato se agrega hasta que cesa la efervescencia causada por la formación de  $\text{CO}_2(g)$ . A veces se utiliza bicarbonato de sodio como antiácido para calmar el malestar estomacal. En este caso, el  $\text{HCO}_3^-$  reacciona con el ácido estomacal para formar  $\text{CO}_2(g)$ . La efervescencia que se produce cuando se ponen en agua tabletas Alka-Seltzer® se debe a la reacción de bicarbonato de sodio con ácido cítrico.



▲ **Figura 4.9** Los carbonatos reaccionan con ácidos para formar dióxido de carbono gaseoso. Aquí  $\text{NaHCO}_3$  (sólido blanco) reacciona con ácido clorhídrico; las burbujas contienen  $\text{CO}_2$ .



### La química en acción Antiácidos

El estómago secreta ácidos para ayudar a digerir los alimentos. Estos ácidos, que incluyen ácido clorhídrico, contienen aproximadamente 0.1 mol de  $\text{H}^+$  por litro de disolución. El estómago y el tracto digestivo normalmente están protegidos de los efectos corrosivos del ácido estomacal por un recubrimiento de mucosa. Sin embargo, pueden aparecer agujeros en este recubrimiento que permiten al ácido atacar a los tejidos subyacentes y causar un daño doloroso. Estos agujeros, llamados úlceras, pueden tener su origen en una secreción excesiva de ácidos o en una debilidad del recubrimiento digestivo. Por otro lado, descubrimientos recientes indican que muchas úlceras

son causadas por infecciones bacterianas. Entre 10 y 20% de los estadounidenses padecen úlceras en algún momento de su vida, y muchos otros experimentan indigestión o acidez estomacal (pirosis) cuando los ácidos digestivos entran en el esófago.

Podemos atacar el problema de un exceso de ácido estomacal de dos maneras sencillas: (1) eliminando el ácido en exceso o (2) reduciendo la producción de ácido. Las sustancias que eliminan el exceso de ácido se llaman *antiácidos*, mientras que las que reducen la producción de ácido se denominan *inhibidores de ácido*. En la figura 4.10 ◀ se muestran varios medicamentos comunes de ambos tipos que se venden sin receta médica.

Los antiácidos son bases simples que neutralizan los ácidos digestivos. Su capacidad para neutralizar los ácidos se debe a los iones hidróxido, carbonato o bicarbonato que contienen. En la tabla 4.4 ▼ se dan los ingredientes activos de algunos antiácidos.

La generación más reciente de medicamentos contra las úlceras, como Tagamet® y Zantac®, son inhibidores de ácido. Actúan sobre las células productoras de ácido en el recubrimiento del estómago. Ya se venden sin receta formulaciones que controlan el ácido de esta forma.



▲ **Figura 4.10** Los antiácidos y los inhibidores de ácido son medicamentos comunes que se venden sin receta. Tagamet HB® y Pepcid AC® son inhibidores de ácido; los demás productos son antiácidos.

**TABLA 4.4** Algunos antiácidos comunes

Nombre comercial	Agentes neutralizadores de ácido
Alka-Seltzer®	$\text{NaHCO}_3$
Amphojel®	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Di-Gel®	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{CaCO}_3$
Leche de magnesia	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Maalox®	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$
Mylanta®	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$
Roloids®	$\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$
Tums®	$\text{CaCO}_3$

## 4.4 Introducción a las reacciones de oxidación-reducción



▲ **Figura 4.11** Corrosión en las terminales de una batería ocasionada por la acción del ácido sulfúrico de la batería sobre el metal.



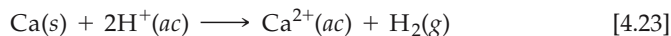
Ejercicios con el CD-ROM  
Reacciones de oxidación-reducción: parte I, Reacciones de oxidación-reducción: parte II  
(Oxidation-Reduction Reactions: Part I, Oxidation-Reduction Reactions: Part II)

En las reacciones de precipitación, los cationes y aniones se juntan para formar un compuesto iónico insoluble. En las reacciones de neutralización, iones  $H^+$  y  $OH^-$  se juntan para formar moléculas de  $H_2O$ . Ahora veremos un tercer tipo importante de reacciones en las que se transfieren electrones entre los reactivos. Tales reacciones se llaman **reacciones de oxidación-reducción**, o *redox*.

### Oxidación y reducción

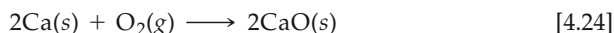
La corrosión del hierro y otros metales, como la corrosión en las terminales de una batería de automóvil, es un proceso que todos conocemos. Lo que llamamos *corrosión* es la conversión de un metal en un compuesto metálico por una reacción entre el metal y alguna sustancia de su entorno. La producción de herrumbre implica la reacción de oxígeno con hierro en presencia de agua. La corrosión que se muestra en la figura 4.11 ◀ es el resultado de la reacción entre el ácido de la batería ( $H_2SO_4$ ) y la abrazadera metálica.

Cuando un metal se corroe, pierde electrones y forma cationes. Por ejemplo, los ácidos atacan vigorosamente al calcio para formar iones calcio, ( $Ca^{2+}$ ):

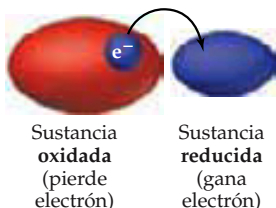


Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más positiva (es decir, cuando pierde electrones), decimos que se oxida. *La pérdida de electrones por parte de una sustancia se denomina oxidación*. Así, el calcio, que no tiene carga neta, se *oxida* (sufre oxidación) en la ecuación 4.23 y forma  $Ca^{2+}$ .

Empleamos el término *oxidación* porque las primeras reacciones de este tipo que se estudiaron exhaustivamente fueron reacciones con oxígeno. Muchos metales reaccionan directamente con oxígeno en aire para formar óxidos metálicos. En estas reacciones, el metal pierde electrones que el oxígeno capta, y se forma un compuesto iónico del ion metálico y el ion óxido. Por ejemplo, cuando el calcio metálico se expone al aire, la superficie metálica brillante del metal se opaca al formarse  $CaO$ :



Al oxidarse el calcio en la ecuación 4.24, el oxígeno se transforma, de  $O_2$  neutro a dos iones  $O^{2-}$ . Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más negativa (gana electrones), decimos que se *reduce*. *La ganancia de electrones por parte de una sustancia se denomina reducción*. Si un reactivo pierde electrones, otro debe ganarlos; la oxidación de una sustancia siempre va acompañada por la reducción de otra al transferirse electrones de una a la otra, como se muestra en la figura 4.12 ◀.



▲ **Figura 4.12** La oxidación es la pérdida de electrones por parte de una sustancia; la reducción es la ganancia de electrones por parte de una sustancia. La oxidación de una sustancia siempre va acompañada por la reducción de otra.

### Números de oxidación

Para poder identificar correctamente una reacción de oxidación-reducción, necesitamos alguna forma de seguir la pista a los electrones ganados por la sustancia que se reduce y los perdidos por la sustancia que se oxida. El concepto de números de oxidación (también llamados *estados de oxidación*) se ideó precisamente para seguir la pista a los electrones en las reacciones. El **número de oxidación** de un átomo en una sustancia es la carga real del átomo cuando se trata de un ion monoatómico; en los demás casos, es la carga hipotética que se asigna al átomo con base en una serie de reglas. Hay oxidación cuando el número de oxidación aumenta; hay reducción cuando el número de oxidación disminuye.

Las reglas para asignar números de oxidación son:

1. El número de oxidación de un átomo en su **forma elemental** siempre es cero. Así, cada uno de los átomos de H en una molécula de  $H_2$  tiene número de oxidación de 0, y cada átomo de P en una molécula de  $P_4$  tiene un número de oxidación de 0.

2. El número de oxidación de cualquier **ion monoatómico** es igual a su carga. Así,  $K^+$  tiene un número de oxidación de +1,  $S^{2-}$  tiene un estado de oxidación de -2, etc. Los iones de metales alcalinos (grupo 1A) siempre tienen carga +1; por tanto, los metales alcalinos siempre tienen un número de oxidación de +1 en sus compuestos. De forma análoga, los metales alcalinotérreos (grupo 2A) siempre son +2 en sus compuestos, y el aluminio (grupo 3A) siempre es +3. (Al escribir números de oxidación, pondremos el signo a la izquierda del número, para distinguirlos de las cargas electrónicas reales, que escribiremos con el signo a la derecha.)
3. Los **no metales** por lo regular tienen números de oxidación negativos, aunque en ocasiones pueden tener números positivos:
- El número de oxidación del **oxígeno** normalmente es -2 en compuestos tanto iónicos como moleculares. La principal excepción son los compuestos llamados peróxidos, que contienen el ion  $O_2^{2-}$ , donde cada átomo de oxígeno tiene un número de oxidación de -1.
  - El número de oxidación del **hidrógeno** es +1 cuando está unido a no metales y -1 cuando está unido a metales.
  - El número de oxidación del **flúor** es de -1 en todos sus compuestos. Los demás **halógenos** tienen un número de oxidación de -1 en la mayor parte de sus compuestos binarios, pero cuando se combinan con oxígeno, como en los oxianiones, tienen estados de oxidación positivos.
4. **La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro es cero. La suma de los números de oxidación en un ion poliatómico es igual a la carga del ion.** Por ejemplo, en el ion hidronio,  $H_3O^+$ , el número de oxidación de cada hidrógeno es +1 y el del oxígeno es -2. Así, la suma de los números de oxidación es  $3(+1) + (-2) = +1$ , que es igual a la carga neta del ion. Esta regla es muy útil para obtener el número de oxidación de un átomo en un compuesto o ion si se conocen los números de oxidación de los demás átomos. Esto se ilustra en el EJERCICIO TIPO 4.8.



Ejercicios con el CD-ROM  
Números de oxidación  
(Oxidation Numbers)

#### EJERCICIO TIPO 4.8

Determine el estado de oxidación del azufre en cada una de las siguientes entidades químicas:

(a)  $H_2S$ ; (b)  $S_8$ ; (c)  $SCl_2$ ; (d)  $Na_2SO_3$ ; (e)  $SO_4^{2-}$ .

**Solución** (a) Cuando está unido a un no metal, el hidrógeno tiene un número de oxidación de +1 (regla 3b). Dado que la molécula de  $H_2S$  es neutra, la suma de los números de oxidación debe ser cero (regla 4). Sea  $x$  el número de oxidación de S; tenemos  $2(+1) + 1x = 0$ . Por tanto, el S tiene un número de oxidación de -2.

(b) Puesto que se trata de una forma elemental del azufre, el estado de oxidación del S es de 0 (regla 1).

(c) Dado que se trata de un compuesto binario, cabe esperar que el Cl tenga un número de oxidación de -1 (regla 3c). La suma de los números de oxidación debe ser cero (regla 4). Si designamos con  $x$  el número de oxidación del azufre, tenemos  $x + 2(-1) = 0$ . Por consiguiente, el estado de oxidación del S debe ser +2.

(d) El sodio, un metal alcalino, siempre tiene el número de oxidación +1 en sus compuestos. El oxígeno suele tener un estado de oxidación de -2 (regla 3a). Si designamos con  $x$  el número de oxidación del S, tenemos  $2(+1) + x + 3(-2) = 0$ . Por tanto, el número de oxidación del S en este compuesto es de +4.

(e) El estado de oxidación del O es -2 (regla 3a). La suma de los números de oxidación es igual a -2, la carga neta del ion  $SO_4^{2-}$  (regla 4). Por tanto, tenemos  $x + 4(-2) = -2$ . De esta relación concluimos que el número de oxidación del S en este ion es +6.

Estos ejemplos ilustran el hecho de que el estado de oxidación de un elemento dado depende del compuesto en el que aparece. Como vimos en este ejemplo, los números de oxidación del azufre varían entre -2 y +6.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Indique el estado de oxidación del elemento en negritas en cada uno de los siguientes: (a)  $P_2O_5$ ; (b)  $NaH$ ; (c)  $Cr_2O_7^{2-}$ ; (d)  $SnBr_4$ ; (e)  $BaO_2$ .

**Respuestas:** (a) +5; (b) -1; (c) +6; (d) +4; (e) -1





▲ **Figura 4.13** Muchos metales, como el magnesio que se muestra aquí, reaccionan con ácidos para formar hidrógeno gaseoso. Las burbujas son hidrógeno gaseoso.

## Oxidación de metales con ácidos y sales

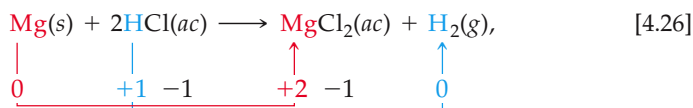
Hay muchos tipos de reacciones redox. Por ejemplo, las reacciones de combustión son reacciones redox porque el oxígeno elemental se convierte en compuestos de oxígeno. ∞ (Sección 3.2) En este capítulo examinaremos las reacciones redox entre metales y ácidos y entre metales y sales. En el capítulo 20 estudiaremos tipos más complejos de reacciones redox.

La reacción entre un metal y un ácido o una sal metálica se ajusta al patrón general siguiente:

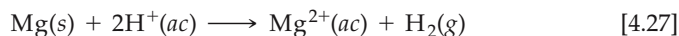


Estas reacciones se llaman **reacciones de desplazamiento** porque el ion en disolución es desplazado o sustituido por un elemento que se oxida.

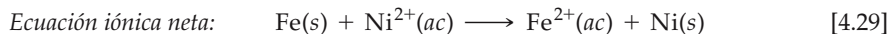
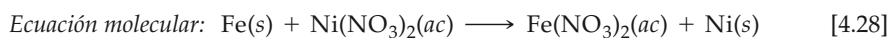
Muchos metales sufren reacciones de desplazamiento con ácidos para formar sales e hidrógeno gaseoso. Por ejemplo, el magnesio metálico reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio e hidrógeno gaseoso (Figura 4.13 ◀). Para demostrar que ha habido oxidación y reducción, mostramos el número de oxidación de cada átomo en la ecuación química para la reacción:



Observe que el número de oxidación del Mg cambia de 0 a +2. El aumento en el número de oxidación indica que el átomo ha perdido electrones y por tanto se ha oxidado. El número de oxidación del ion  $H^+$  del ácido baja de +1 a 0, lo que indica que este ion ganó electrones y por tanto se redujo. El número de oxidación del ion  $Cl^-$  sigue siendo -1, y es un ion espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es:



Los metales también pueden oxidarse con disoluciones acuosas de diversas sales. El hierro metálico, por ejemplo, se oxida a  $Fe^{2+}$  con soluciones acuosas de  $Ni^{2+}$ , como  $Ni(NO_3)_2(ac)$ :



La oxidación de Fe a  $Fe^{2+}$  en esta reacción va acompañada de la reducción de  $Ni^{2+}$  a Ni. Recuerde: *siempre que alguna sustancia se oxida, alguna otra sustancia debe reducirse.*

### EJERCICIO TIPO 4.9

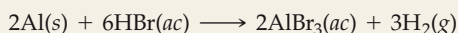
Escriba las ecuaciones molecular e iónica neta balanceadas para la reacción de aluminio con ácido bromhídrico.

#### Solución

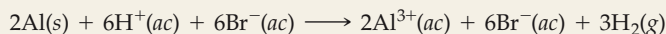
**Análisis:** Debemos escribir la ecuación de la reacción redox entre un metal y un ácido.

**Estrategia:** Los metales reaccionan con ácidos para formar sales y  $H_2$  gaseoso. Para escribir la ecuación balanceada, deberemos escribir las fórmulas químicas de los dos reactivos y después determinar la fórmula de la sal. La sal se compone del catión formado por el metal, y el anión del ácido.

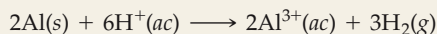
**Resolución:** Las fórmulas de los reactivos dados son Al y HBr. El catión formado por Al es  $Al^{3+}$ , y el anión del ácido bromhídrico es  $Br^-$ . Por tanto, la sal que se forma en la reacción es  $AlBr_3$ . Si escribimos los reactivos y productos y balanceamos la ecuación obtenemos



Tanto HBr como  $\text{AlBr}_3$  son electrolitos fuertes solubles. Por tanto, la ecuación iónica completa es



Dado que  $\text{Br}^-$  es un ion espectador, la ecuación iónica neta es



**Comentario:** La sustancia oxidada es el aluminio metálico porque su estado de oxidación cambia de 0 a +3 en el catión, con lo que aumenta su número de oxidación. El  $\text{H}^+$  se reduce porque su estado de oxidación cambia de +1 a 0 en  $\text{H}_2$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) Escriba las ecuaciones molecular e iónica neta balanceadas para la reacción entre magnesio y sulfato de cobalto(II). (b) ¿Qué se oxida y qué se reduce en la reacción?

**Respuestas:** (a)  $\text{Mg}(s) + \text{CoSO}_4(ac) \longrightarrow \text{MgSO}_4(ac) + \text{Co}(s)$ ;  $\text{Mg}(s) + \text{Co}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{Co}(s)$ ; (b) Mg se oxida y  $\text{Co}^{2+}$  se reduce.

## La serie de actividad

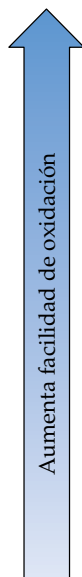
¿Podemos predecir si un metal dado se oxidará o no en presencia de un ácido o de una sal dada? Esta pregunta tiene importancia práctica además de interés químico. Por ejemplo, la ecuación 4.28 nos dice que no sería prudente almacenar una disolución de nitrato de níquel en un recipiente de hierro, pues la disolución disolvería el recipiente. Cuando un metal se oxida, parece carcomerse al reaccionar para formar diversos compuestos. Una oxidación extensa puede dar pie a la falla de piezas metálicas de maquinaria o el deterioro de estructuras metálicas.

Los diferentes metales varían en cuanto a la facilidad con que se oxidan. Por ejemplo, el Zn se oxida con soluciones acuosas de  $\text{Cu}^{2+}$ , pero la Ag no. Concluimos que el Zn pierde electrones con más facilidad que la Ag; es decir, el Zn es más fácil de oxidar que la Ag.

Una lista de metales ordenados de mayor a menor facilidad de oxidación recibe el nombre de **serie de actividad**. En la tabla 4.5 ▼ se presenta la serie de actividad en disolución acuosa de muchos de los metales más comunes. También se ha incluido al hidrógeno en la tabla. Los metales de la parte superior de la tabla, como los metales alcalinos y alcalinotérreos, son los que más fácilmente se oxidan; es decir, reaccionan con mayor facilidad para formar compuestos. Se les denomina *metales*

**TABLA 4.5** Serie de actividad de los metales en disolución acuosa

Metal	Reacción de oxidación
Litio	$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(ac) + e^-$
Potasio	$\text{K}(s) \longrightarrow \text{K}^+(ac) + e^-$
Bario	$\text{Ba}(s) \longrightarrow \text{Ba}^{2+}(ac) + 2e^-$
Calcio	$\text{Ca}(s) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(ac) + 2e^-$
Sodio	$\text{Na}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(ac) + e^-$
Magnesio	$\text{Mg}(s) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + 2e^-$
Aluminio	$\text{Al}(s) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(ac) + 3e^-$
Manganeso	$\text{Mn}(s) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2e^-$
Zinc	$\text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^-$
Cromo	$\text{Cr}(s) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(ac) + 3e^-$
Hierro	$\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^-$
Cobalto	$\text{Co}(s) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac) + 2e^-$
Níquel	$\text{Ni}(s) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^-$
Estaño	$\text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac) + 2e^-$
Plomo	$\text{Pb}(s) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(ac) + 2e^-$
Hidrógeno	$\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}^+(ac) + 2e^-$
Cobre	$\text{Cu}(s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^-$
Plata	$\text{Ag}(s) \longrightarrow \text{Ag}^+(ac) + e^-$
Mercurio	$\text{Hg}(l) \longrightarrow \text{Hg}^{2+}(ac) + 2e^-$
Platino	$\text{Pt}(s) \longrightarrow \text{Pt}^{2+}(ac) + 2e^-$
Oro	$\text{Au}(s) \longrightarrow \text{Au}^{3+}(ac) + 3e^-$



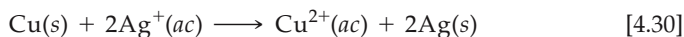
Ejercicios con el CD-ROM  
Química de oxidación-reducción  
del estaño y el zinc  
(Oxidation-Reduction Chemistry  
of Tin and Zinc)



Ejercicios con el CD-ROM  
Reacciones de precipitación, redox  
y neutralización  
(Precipitation, Redox, and  
Neutralization Reactions)

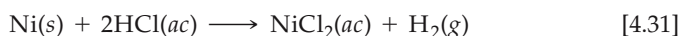
*activos*. Los metales de la parte inferior de la serie de actividad, como los elementos de transición de los grupos 8B y 1B, son muy estables y forman compuestos con menos facilidad. Estos metales, que se emplean en la fabricación de monedas y alhajas, se llaman *metales nobles* en virtud de su baja reactividad.

Podemos usar la serie de actividad para predecir el resultado de reacciones entre metales y ya sea sales metálicas o ácidos. *Cualquier metal de la lista puede ser oxidado por los iones de los elementos que están debajo de él*. Por ejemplo, el cobre está arriba de la plata en la serie. Por tanto, el cobre metálico será oxidado por iones de plata, como se muestra en la figura 4.14 ▼:

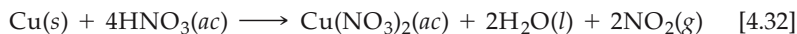


La oxidación del cobre a iones cobre va acompañada de la reducción de iones plata a plata metálica. La plata metálica puede verse en la superficie de los alambres de cobre en la figura 4.14(b) y (c). El nitrato de cobre(II) produce un color azul en la disolución, lo que se nota más en la parte (c).

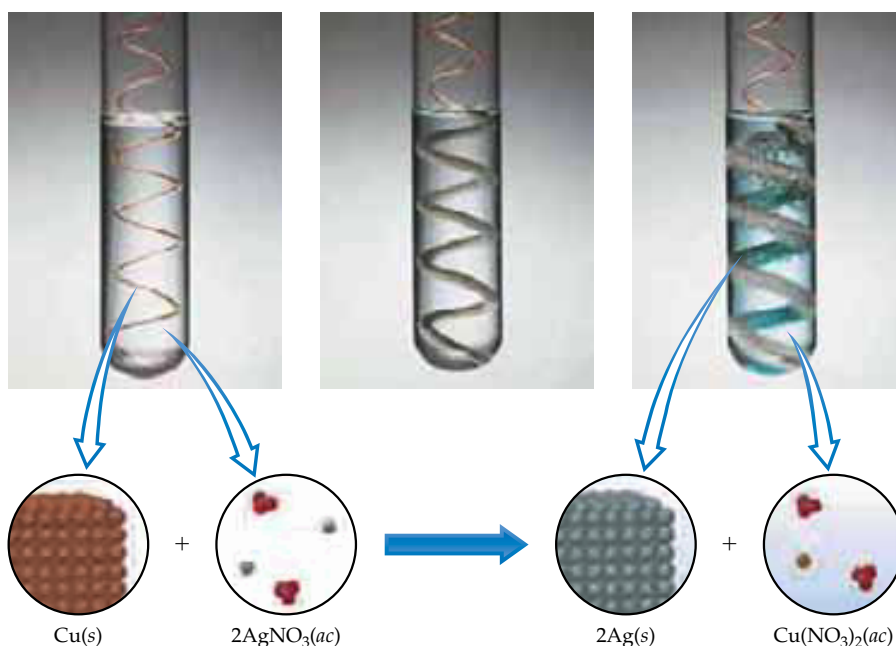
Sólo aquellos metales que están arriba del hidrógeno en la serie de actividad pueden reaccionar con ácidos para formar  $\text{H}_2$ . Por ejemplo, Ni reacciona con  $\text{HCl}(ac)$  para formar  $\text{H}_2$ :



Dado que los elementos que están abajo del hidrógeno en la serie de actividad no son oxidados por  $\text{H}^+$ , el Cu no reacciona con  $\text{HCl}(ac)$ . Resulta interesante que el cobre *sí* reacciona con ácido nítrico, como se vio antes en la figura 1.11. Sin embargo, esta reacción no es una simple oxidación del cobre por los iones  $\text{H}^+$  del ácido. Más bien, el metal es oxidado a  $\text{Cu}^{2+}$  por el ion nitrato del ácido, con formación de dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2(g)$ , de color pardo:



¿Qué sustancia se reduce al oxidarse el cobre en la ecuación 4.32? En este caso, el  $\text{NO}_2$  proviene de la reducción de  $\text{NO}_3^-$ . Examinaremos las reacciones de este tipo con mayor detalle en el capítulo 20.



▲ **Figura 4.14** Si colocamos cobre metálico en una disolución de nitrato de plata (a), ocurre una reacción redox en la que se forma plata metálica y una disolución azul de nitrato de cobre(II) (b y c).

**EJERCICIO TIPO 4.10**

¿Una disolución acuosa de cloruro de hierro(II) oxidará el magnesio metálico? De ser así, escriba las ecuaciones molecular e iónica neta balanceadas para la reacción.

**Solución**

**Análisis:** Nos dan dos sustancias una sal acuosa,  $\text{FeCl}_2$ , y un metal,  $\text{Mg}$  y se nos pregunta si reaccionan entre sí.

**Estrategia:** Habrá reacción si  $\text{Mg}$  está arriba de  $\text{Fe}^{2+}$  en la serie de actividad (Tabla 4.5). Si ocurre la reacción, el ion  $\text{Fe}^{2+}$  de  $\text{FeCl}_2$  se reducirá a  $\text{Fe}$  y el  $\text{Mg}$  elemental se oxidará a  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Resolución:** Dado que  $\text{Mg}$  está arriba de  $\text{Fe}$  en la tabla, habrá reacción. Para escribir la fórmula de la sal que se produce en la reacción, debemos recordar las cargas que tienen los iones comunes. El magnesio siempre está presente en compuestos como  $\text{Mg}^{2+}$ ; el ion cloruro es  $\text{Cl}^-$ . La sal de magnesio que se forma en la reacción es  $\text{MgCl}_2$ :



Tanto  $\text{FeCl}_2$  como  $\text{MgCl}_2$  son electrólitos fuertes solubles y pueden escribirse en forma iónica. El ion  $\text{Cl}^-$ , por tanto, es espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es



La ecuación iónica neta muestra que  $\text{Mg}$  se oxida y  $\text{Fe}^{2+}$  se reduce en esta reacción.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Cuáles de los siguientes metales serán oxidados por  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ?

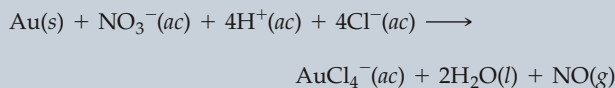
**Respuesta:**  $\text{Zn}$  y  $\text{Fe}$

**Una perspectiva más detallada El aura del oro**

El oro se ha conocido desde los tiempos más antiguos que registra la historia de la humanidad. Desde que se tiene memoria, la gente ha valorado el oro, ha combatido por él y ha muerto por él.

Las propiedades físicas y químicas del oro lo han convertido en un metal especial. En primer lugar, su belleza y escasez intrínsecas lo han hecho precioso. Segundo, el oro es blando y se puede moldear fácilmente para crear objetos artísticos, alhajas y monedas (Figura 4.15 ▶). Tercero, el oro es uno de los metales menos activos (Tabla 4.5); no se oxida en aire y no reacciona con agua. El oro muestra baja reactividad ante soluciones básicas y ante casi todas las soluciones ácidas. En consecuencia, este metal puede encontrarse en la naturaleza como elemento puro, en lugar de estar combinado con oxígeno u otros elementos; esto explica su descubrimiento tan temprano.

Muchos de los primeros estudios de las reacciones del oro surgieron de la práctica de la alquimia, mediante la cual se buscaba convertir metales baratos, como el plomo, en oro. Los alquimistas descubrieron que el oro puede disolverse en una mezcla 3:1 de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados, conocida como *agua regia*. La acción del ácido nítrico sobre el oro es similar a la que tiene sobre el cobre (Ecuación 4.32) en cuanto a que es el ion nitrato, no  $\text{H}^+$ , el que oxida el metal a  $\text{Au}^{3+}$ . Los iones  $\text{Cl}^-$  interactúan con  $\text{Au}^{3+}$  para formar iones  $\text{AuCl}_4^-$ , muy estables. La ecuación iónica neta para la reacción del oro con agua regia es



Todo el oro que se ha extraído de la tierra cabría fácilmente en un cubo de 19 m por lado y pesaría aproximadamente  $1.1 \times 10^8$  kg (110,000 toneladas métricas). Más del 90% de esa cantidad se extrajo a partir del inicio de la fiebre del oro en California en 1848. La pro-

ducción mundial anual de oro asciende a cerca de  $1.8 \times 10^6$  kg (2000 toneladas). En contraste, cada año se producen más de  $1.5 \times 10^{10}$  kg (16 millones de toneladas) de aluminio. El oro se usa principalmente en joyería (73%), monedas (10%) y electrónica (9%). Su uso en electrónica se debe a su excelente conductividad y su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, se usa oro para chapear los contactos de interruptores eléctricos, relevadores y conexiones. Un teléfono Touch-Tone® ordinario contiene 33 contactos chapeados de oro. El oro también se usa en computadoras y otros dispositivos de microelectrónica cuyos componentes se conectan con delgados alambres de oro.

Además de su valor en joyería, acuñación y electrónica, el oro es importante en medicina. En virtud de su resistencia a la corrosión por ácidos y otras sustancias presentes en la saliva, el oro es un metal ideal para las obturaciones y coronas dentales, lo que representa cerca del 3% del consumo anual del elemento. El metal puro es demasiado blando para este uso, así que se combina con otros metales para formar aleaciones.



◀ **Figura 4.15** Máscara del faraón Tutankamen (1346-1337 a.C.) hecha de oro y piedras preciosas. Se tomó del sarcófago interior de la tumba de Tutankamen.



## Estrategias en química Análisis de reacciones químicas

En este capítulo el lector ha conocido un gran número de reacciones químicas. Un obstáculo importante que los estudiantes enfrentan al tratar de dominar material de este tipo es desarrollar una “intuición” respecto a lo que sucede cuando se permite reaccionar a las sustancias químicas. De hecho, es probable que se maraville ante la facilidad con la que su profesor puede deducir los resultados de una reacción química. Uno de los objetivos del presente texto es ayudar al estudiante a adquirir la aptitud para predecir los resultados de las reacciones. La clave para desarrollar esta “intuición química” es entender las distintas categorías de reacciones.

En química hay tantas reacciones individuales que tratar de memorizarlas es una tarea inútil. Resulta mucho más provechoso utilizar el reconocimiento de patrones para determinar la categoría general de una reacción, como metátesis u oxidación-reducción. Así pues, cuando enfrente el reto de predecir el resultado de una reacción química, hágase una serie de preguntas pertinentes:

- ¿Cuáles son los reactivos en la reacción?
- ¿Son electrólitos o no electrólitos?
- ¿Son ácidos y bases?

- Si los reactivos son electrólitos, ¿la metátesis producirá un precipitado? ¿Agua? ¿Un gas?
- Si no puede haber metátesis, ¿los reactivos podrían participar en una reacción de oxidación-reducción? Esto requiere un reactivo capaz de oxidarse y uno capaz de reducirse.

Al hacerse preguntas como éstas, el lector deberá poder llegar a una conclusión razonable respecto a lo que podría suceder durante la reacción. Es posible que su conclusión no siempre sea la correcta, pero si se mantiene alerta no estará muy lejos de la verdad. Conforme adquiera experiencia, comenzará a buscar reactivos que tal vez no sean obvios a primera vista, como agua de la disolución u oxígeno de la atmósfera.

Una de las mejores herramientas con que contamos en química es la experimentación. Si realizamos un experimento en el que se mezclan dos disoluciones, podremos hacer observaciones que nos ayudarán a entender lo que está sucediendo. Por ejemplo, usar la información de la tabla 4.1 para predecir si se formará o no un precipitado no es tan emocionante como ver el precipitado formarse realmente, como en la figura 4.4. Las observaciones en el laboratorio harán más fácil el dominio del material de las clases.

## 4.5 Concentraciones de disoluciones

En muchos casos, el comportamiento de una disolución depende no sólo de la naturaleza de los solutos, sino también de sus concentraciones. Los científicos usan el término **concentración** para designar la cantidad de soluto disuelta en una cantidad dada de disolvente o disolución. El concepto de concentración es intuitivo: cuanto más soluto esté disuelto en cierta cantidad de disolvente, más concentrada será la disolución. En química es común tener que expresar cuantitativamente la concentración de las disoluciones.

### Molaridad

La **molaridad** (símbolo  $M$ ) expresa la concentración de una disolución como el número de moles de *soluto* que hay en un litro de disolución (disoln):

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de disoln en litros}} \quad [4.33]$$

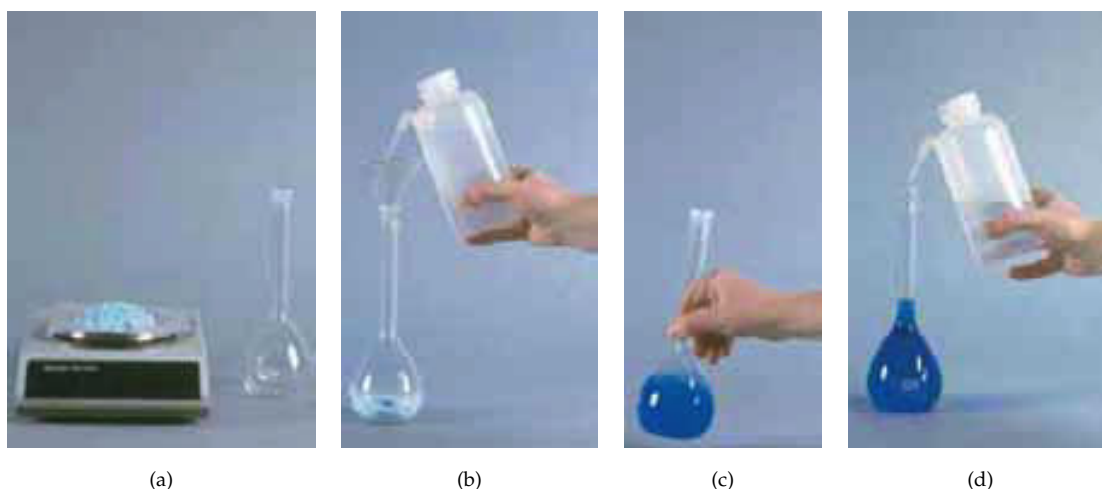
Una disolución 1.00 molar (se escribe 1.00  $M$ ) contiene 1.00 mol de soluto en cada litro de disolución. En la figura 4.16 ► se muestra la preparación de 250 mL de una disolución 1.00  $M$  de  $\text{CuSO}_4$  empleando un matraz volumétrico que está calibrado para contener exactamente 250 mL. Primero, se pesa 0.250 mol de  $\text{CuSO}_4$  (39.9 g) y se coloca en el matraz. Se agrega agua para disolver la sal, y la disolución así obtenida se diluye a un volumen total de 250 mL. La molaridad de la disolución es  $(0.250 \text{ mol } \text{CuSO}_4) / (0.250 \text{ L disoln}) = 1.00 \text{ M}$ .

### EJERCICIO TIPO 4.11

Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 23.4 g de sulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en suficiente agua para formar 125 mL de disolución.



Ejercicios con el CD-ROM  
Formación de una disolución a partir de un sólido  
(Solution Formation from a Solid)



▲ **Figura 4.16** Procedimiento de preparación de 0.250 L de una disolución 1.00 M de  $\text{CuSO}_4$ . (a) Pesar 0.250 mol (39.9 g) de  $\text{CuSO}_4$  (peso formular = 159.6 uma). (b) Colocar el  $\text{CuSO}_4$  (sólido) en un matraz volumétrico de 250 mL y agregar una pequeña cantidad de agua. (c) Disolver el sólido meneando el frasco. (d) Agregar más agua hasta que la disolución llegue apenas a la marca de calibración grabada en el cuello del frasco. Agitar el frasco tapado para asegurar un mezclado perfecto.

### Solución

**Análisis:** Nos dan el número de gramos de soluto (23.4 g), su fórmula química ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y el volumen de la disolución (125 mL), y nos piden calcular la molaridad de la disolución.

**Estrategia:** Podemos calcular la molaridad empleando la ecuación 4.33. Para ello, deberemos convertir el número de gramos de soluto en moles y el volumen de la disolución (disoln) de mililitros a litros.

**Resolución:** El número de moles de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se obtiene de su masa molar.

$$\text{Moles de Na}_2\text{SO}_4 = (23.4 \text{ g Na}_2\text{SO}_4) \left( \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \right) = 0.165 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

Convertimos el volumen de la disolución a litros:

$$\text{Litros disoln} = (125 \text{ mL}) \left( \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) = 0.125 \text{ L}$$

Por tanto, la molaridad es

$$\text{Molaridad} = \frac{0.165 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{0.125 \text{ L disoln}} = 1.32 \frac{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}{\text{L disoln}} = 1.32 \text{ M}$$

**Comprobación:** Dado que el numerador no es mucho mayor que el denominador, es razonable que la respuesta sea un poco mayor que 1 M. Las unidades (mol/L) son apropiadas para la molaridad, y es correcto que la respuesta tenga tres cifras significativas porque todos los datos iniciales tenían tres cifras significativas.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 5.00 g de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) en suficiente agua para formar exactamente 100 mL de disolución.

**Respuesta:** 0.278 M.



Ejercicios con el CD-ROM  
Disolución de  $\text{KMnO}_4$   
(Dissolution of  $\text{KMnO}_4$ )

## Cómo expresar la concentración de un electrólito

Cuando se disuelve un compuesto iónico, las concentraciones relativas de los iones que entran en la disolución dependen de la fórmula química del compuesto. Por ejemplo, una disolución 1.0 M de  $\text{NaCl}$  es 1.0 M en iones  $\text{Na}^+$  y 1.0 M en iones  $\text{Cl}^-$ .

De manera análoga, una disolución 1.0 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es 2.0 M en iones  $\text{Na}^+$  y 1.0 M en iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por tanto, la concentración de una disolución de un electrólito se puede especificar en términos del compuesto empleando para preparar la disolución ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.0 M) o bien en términos de los iones contenidos en la disolución ( $\text{Na}^+$  2.0 M y  $\text{SO}_4^{2-}$  1.0 M).

#### EJERCICIO TIPO 4.12

¿Qué concentración molar tiene cada uno de los iones presentes en una disolución acuosa 0.025 M de nitrato de calcio?

#### Solución

**Análisis:** Nos dan la concentración del compuesto iónico empleado para preparar la disolución y nos piden determinar las concentraciones de los iones en la disolución.

**Estrategia:** Podemos usar los subíndices de la fórmula química del compuesto para determinar las concentraciones relativas de los iones.

**Resolución:** El nitrato de calcio se compone de iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), así que su fórmula química es  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Dado que hay dos iones  $\text{NO}_3^-$  por cada ion  $\text{Ca}^{2+}$  en el compuesto, cada mol de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  que se disuelva se disociará en 1 mol de  $\text{Ca}^{2+}$  y 2 mol de  $\text{NO}_3^-$ . Por tanto, una disolución 0.025 M en  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  será 0.025 M en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $2 \times 0.025 \text{ M} = 0.050 \text{ M}$  en  $\text{NO}_3^-$ .

**Comprobación:** La concentración de iones  $\text{NO}_3^-$  es el doble de la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ; el subíndice 2 del anión  $\text{NO}_3^-$  en la fórmula química indica que así debe ser.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Qué concentración molar tienen los iones  $\text{K}^+$  en una disolución 0.015 M de carbonato de potasio?

**Respuesta:** 0.030 M

### Interconversión de molaridad, moles y volumen

La definición de molaridad (Ecuación 4.33) incluye tres cantidades: molaridad, moles de soluto y litros de disolución. Si conocemos dos de estas cantidades, podremos calcular la tercera. Por ejemplo, si conocemos la molaridad de una disolución, podremos calcular el número de moles de soluto que hay en un volumen dado. Así pues, la molaridad es un factor de conversión entre volumen de disolución y moles de soluto. El cálculo del número de moles de  $\text{HNO}_3$  en 2.0 L de  $\text{HNO}_3$  0.200 M ilustra la conversión de volumen a moles:

$$\begin{aligned} \text{Moles de HNO}_3 &= (2.0 \text{ L disoln}) \left( \frac{0.200 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 0.40 \text{ mol HNO}_3 \end{aligned}$$

Se puede utilizar el análisis dimensional en esta conversión si expresamos la molaridad como moles/litro disoln. Por tanto, para obtener moles, multiplicamos litros por molaridad: moles = litros molaridad.

A fin de ilustrar la conversión de moles a volumen, consideremos el cálculo del volumen de disolución de  $\text{HNO}_3$  0.30 M requerido para suministrar 2.0 mol de  $\text{HNO}_3$ :

$$\text{Litros disoln} = (2.0 \text{ mol HNO}_3) \left( \frac{1 \text{ L disoln}}{0.30 \text{ mol HNO}_3} \right) = 6.7 \text{ L disoln}$$

En este caso, debemos usar el recíproco de la molaridad en la conversión: litros = moles  $\times$  1/M.

**EJERCICIO TIPO 4.13**

¿Cuántos gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se requieren para preparar 0.350 L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.500 M?

**Solución**

**Análisis:** Nos dan el volumen de la disolución (0.350 L), su concentración (0.500 M) y la identidad del soluto ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), y nos piden calcular el número de gramos de soluto que hay en la disolución.

**Estrategia:** Podemos usar la definición de molaridad (Ecuación 4.33) para determinar el número de moles de soluto, para después convertir moles a gramos empleando la masa molar del soluto:

$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{moles de Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros disoln}}$$

**Resolución:** Calculamos los moles de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  empleando la molaridad y el volumen de la disolución:

$$\begin{aligned} \text{Moles de Na}_2\text{SO}_4 &= \text{litros disoln} \times M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \\ &= (0.350 \text{ L disoln}) \left( \frac{0.500 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 0.175 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Puesto que cada mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pesa 142 g, el número requerido de gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es

$$\text{Gramos de Na}_2\text{SO}_4 = (0.175 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4) \left( \frac{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \right) = 24.9 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

**Comprobación:** La magnitud de la respuesta, las unidades y el número de cifras significativas son apropiados.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) ¿Cuántos gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hay en 15 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.50 M? (b) ¿Cuántos mililitros de disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.50 M se requieren para suministrar 0.038 mol de esta sal?

**Respuestas:** (a) 1.1 g; (b) 76 mL

**Dilución**

Las disoluciones que se emplean ordinariamente en el laboratorio suelen comprarse o prepararse en forma concentrada (llamadas *disoluciones stock*). Por ejemplo, el ácido clorhídrico se adquiere como disolución 12 M (ácido clorhídrico concentrado). Luego, podemos obtener disoluciones de más baja concentración agregando agua en un proceso llamado **dilución**.\*

Para ilustrar la preparación de una disolución diluida (disoln dil) a partir de una concentrada, supongamos que queremos preparar 250 mL (o sea, 0.250 L) de una disolución 0.100 M de  $\text{CuSO}_4$  diluyendo una disolución stock de  $\text{CuSO}_4$  1.00 M. Cuando agregamos disolvente para diluir una disolución, el número de moles de soluto no cambia.

$$\text{Moles de soluto antes de diluir} = \text{moles de soluto después de diluir} \quad [4.34]$$

Puesto que conocemos tanto el volumen como la concentración de la disolución diluida, podemos calcular el número de moles de  $\text{CuSO}_4$  que contiene.

$$\text{Mol CuSO}_4 \text{ en disoln dil} = (0.250 \text{ L disoln}) \left( \frac{0.100 \text{ mol CuSO}_4}{1 \text{ L disoln}} \right) = 0.0250 \text{ mol de CuSO}_4$$

Ahora podemos calcular el volumen de la disolución concentrada que contiene 0.0250 mol de  $\text{CuSO}_4$ :

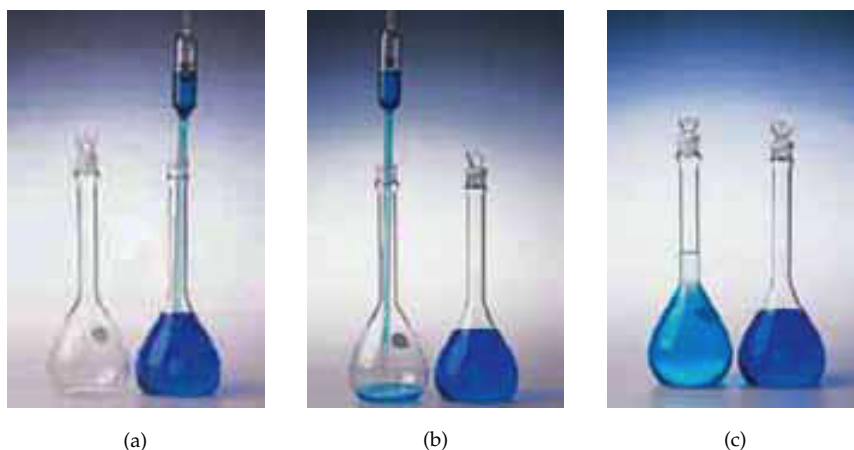
$$\text{L de disoln conc} = (0.0250 \text{ mol CuSO}_4) \left( \frac{1 \text{ L disoln}}{1.00 \text{ mol CuSO}_4} \right) = 0.0250 \text{ L}$$



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Formación de una disolución por dilución  
(Solution Formation by Dilution)

\* Al diluir un ácido o base concentrado, el ácido o base debe agregarse al agua y luego diluirse más, si es necesario agregando más agua. La adición directa de agua a un ácido o base concentrado puede causar salpicaduras por el intenso calor que se genera.





▲ **Figura 4.17** Procedimiento para preparar 250 mL de  $\text{CuSO}_4$  0.100 M por dilución de  $\text{CuSO}_4$  1.00 M. (a) Extraer 25.0 mL de la disolución 1.00 M con una pipeta. (b) Agregar esto a un matraz volumétrico de 250 mL. (c) Agregar agua para diluir la disolución a un volumen total de 250 mL.

Así, la dilución se logra extrayendo 0.0250 L (es decir, 25.0 mL) de la disolución 1.00 M con una pipeta, agregándolo a un matraz volumétrico de 250 mL, y diluyéndolo a un volumen final de 250 mL, como se muestra en la figura 4.17 ▲. Observe que la disolución diluida tiene un color menos intenso que la concentrada.

En situaciones de laboratorio, los cálculos de este tipo suelen efectuarse con gran rapidez empleando una sencilla ecuación que puede deducirse recordando que el número de moles de soluto es el mismo en ambas disoluciones, concentrada y diluida, y que moles = molaridad  $\times$  litros:

$$\begin{aligned} \text{Moles de soluto en disoln conc} &= \text{moles de soluto en disoln dil} \\ M_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} &= M_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}} \end{aligned} \quad [4.35]$$

La molaridad de la disolución stock concentrada ( $M_{\text{conc}}$ ) siempre es mayor que la molaridad de la disolución diluida ( $M_{\text{dil}}$ ). Dado que el volumen de la disolución aumenta al diluirse,  $V_{\text{dil}}$  siempre es mayor que  $V_{\text{conc}}$ . Aunque la ecuación 4.35 se deduce en términos de litros, se puede usar cualquier unidad de volumen en tanto se use la misma unidad en ambos miembros de la ecuación. Por ejemplo, en el cálculo que hicimos para la disolución de  $\text{CuSO}_4$ , tenemos

$$(1.00 \text{ M})(V_{\text{conc}}) = (0.100 \text{ M})(250 \text{ mL})$$

Si despejamos  $V_{\text{conc}}$ , obtendremos  $V_{\text{conc}} = 25.0 \text{ mL}$ , igual que antes.

#### EJERCICIO TIPO 4.14

¿Cuántos mililitros de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3.0 M se requiere para preparar 450 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.10 M?

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos diluir una disolución concentrada. Nos dan la molaridad de una disolución más concentrada (3.0 M) y el volumen y la molaridad de una disolución más diluida que contiene el mismo soluto (450 mL de disolución 0.10 M). Debemos calcular el volumen de la disolución concentrada que se necesita para preparar la disolución diluida.

**Estrategia:** Podemos calcular el número de moles de soluto,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en la disolución diluida y luego calcular el volumen de la disolución concentrada que se requiere para tener esa cantidad de soluto. O bien, podemos aplicar directamente la ecuación 4.35. Comparemos los dos métodos.

**Resolución:** Calculamos los moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la disolución diluida:

Moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en disoln diluida

$$= (0.450 \text{ L disoln}) \left( \frac{0.10 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disoln}} \right) = 0.045 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Calculamos el volumen de disolución concentrada que contiene 0.045 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$L \text{ disoln conc} = (0.045 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4) \left( \frac{1 \text{ L disoln}}{3.0 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \right) = 0.015 \text{ L disoln}$$

Si convertimos litros en mililitros obtenemos 15 mL.

Si aplicamos la ecuación 4.35, obtenemos el mismo resultado:

$$(3.0 \text{ M})(V_{\text{conc}}) = (0.10 \text{ M})(450 \text{ mL})$$

$$V_{\text{conc}} = \frac{(0.10 \text{ M})(450 \text{ mL})}{3.0 \text{ M}} = 15 \text{ mL}$$

En ambos casos, vemos que si partimos de 15 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3.0 M y los diluimos a un volumen total de 450 mL, obtenemos la disolución 0.10 M deseada.

**Comprobación:** El volumen calculado parece razonable porque se emplea un volumen pequeño de disolución concentrada para preparar un volumen grande de disolución diluida.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

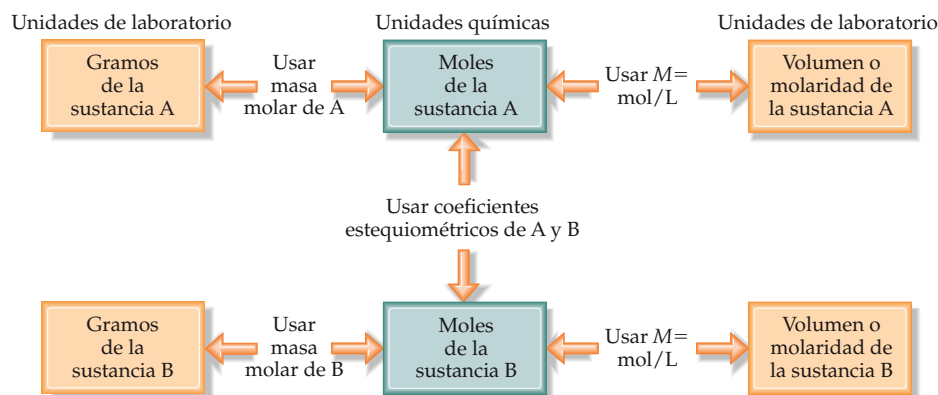
- (a) ¿Qué volumen de disolución de nitrato de plata 2.50 M contiene 0.0500 mol de  $\text{Pb}^{2+}$ ?  
 (b) ¿Cuántos mililitros de disolución 5.0 M de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  deben diluirse para preparar 250 mL de disolución 0.10 M? (c) Si 10.0 mL de una disolución stock 10.0 M de NaOH se diluyen a 250 mL, ¿qué concentración tendrá la disolución así obtenida?

**Respuestas:** (a) 0.0200 L = 20 mL; (b) 5.0 mL; (c) 0.40 M

## 4.6 Estequiometría de disoluciones y análisis químico

Imaginemos que es preciso determinar las concentraciones de varios iones en una muestra de agua de un lago. Si bien se han desarrollado muchos métodos instrumentales para tales análisis, se siguen usando reacciones químicas como las que hemos estudiado en este capítulo. En el capítulo 3 vimos que, si conocemos la ecuación química y la cantidad de un reactivo consumida en la reacción, podemos calcular las cantidades de otros reactivos y productos. En esta sección, exploraremos brevemente estos tipos de análisis de disoluciones.

Recordemos que los coeficientes de una ecuación balanceada indican los números relativos de moles de reactivos y productos.  $\infty$  (Sección 3.6) Para aprovechar esta información, debemos convertir las cantidades de sustancias que intervienen en una reacción, en moles. Cuando manejamos gramos de sustancias, como hicimos en el capítulo 3, usamos la masa molar para efectuar dicha conversión; pero cuando estamos trabajando con disoluciones de molaridad conocida, usamos la molaridad y el volumen para determinar el número de moles (moles de soluto =  $M \times L$ ). En la figura 4.18  $\blacktriangledown$  se resume esta forma de usar la estequiometría.



**▲ Figura 4.18** Bosquejo del procedimiento empleado para resolver problemas de estequiometría en los que intervienen unidades medidas (de laboratorio) de masa, concentración de disoluciones (molaridad) o volumen.

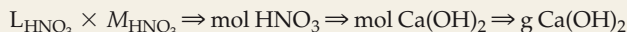
**EJERCICIO TIPO 4.15**

¿Cuántos gramos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se necesitan para neutralizar 25.0 mL de  $\text{HNO}_3$  0.100 M?

**Solución**

**Análisis:** Los reactivos son un ácido,  $\text{HNO}_3$ , y una base,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nos dan el volumen y la molaridad del  $\text{HNO}_3$  y nos piden el número de gramos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que se necesitan para neutralizar esa cantidad de  $\text{HNO}_3$ .

**Estrategia:** Podemos usar la molaridad y el volumen de la disolución de  $\text{HNO}_3$  para calcular el número de moles de  $\text{HNO}_3$ . Luego usaremos la ecuación balanceada para relacionar los moles de  $\text{HNO}_3$  con los moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Por último, convertiremos moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en gramos. Los pasos pueden resumirse así:



**Resolución:** El producto de la concentración molar de una disolución y su volumen en litros da el número de moles de soluto:

$$\begin{aligned} \text{Moles HNO}_3 &= L_{\text{HNO}_3} \times M_{\text{HNO}_3} = (0.0250 \cancel{\text{L}}) \left( 0.100 \frac{\text{mol HNO}_3}{\cancel{\text{L}}} \right) \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol HNO}_3 \end{aligned}$$

Puesto que se trata de una reacción de neutralización ácido-base,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reaccionan para formar  $\text{H}_2\text{O}$  y la sal que contiene  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ :



Por tanto,  $2 \text{ mol HNO}_3 \approx 1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2$ . Entonces,

$$\begin{aligned} \text{Gramos de Ca}(\text{OH})_2 &= (2.50 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol HNO}_3}) \left( \frac{1 \cancel{\text{mol Ca}(\text{OH})_2}}{2 \cancel{\text{mol HNO}_3}} \right) \left( \frac{74.1 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{1 \cancel{\text{mol Ca}(\text{OH})_2}} \right) \\ &= 0.0926 \text{ g Ca}(\text{OH})_2 \end{aligned}$$

**Comprobación:** La magnitud de la respuesta es razonable. Se necesita una cantidad pequeña de base para neutralizar un volumen pequeño de ácido diluido.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) ¿Cuántos gramos de NaOH se necesitan para neutralizar 20.0 mL de una disolución 0.150 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? (b) ¿Cuántos litros de  $\text{HCl}(ac)$  0.500 M se requieren para una reacción completa con 0.100 mol de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac)$  con formación de un precipitado de  $\text{PbCl}_2(s)$ ?

**Respuestas:** (a) 0.240 g; (b) 0.400 L

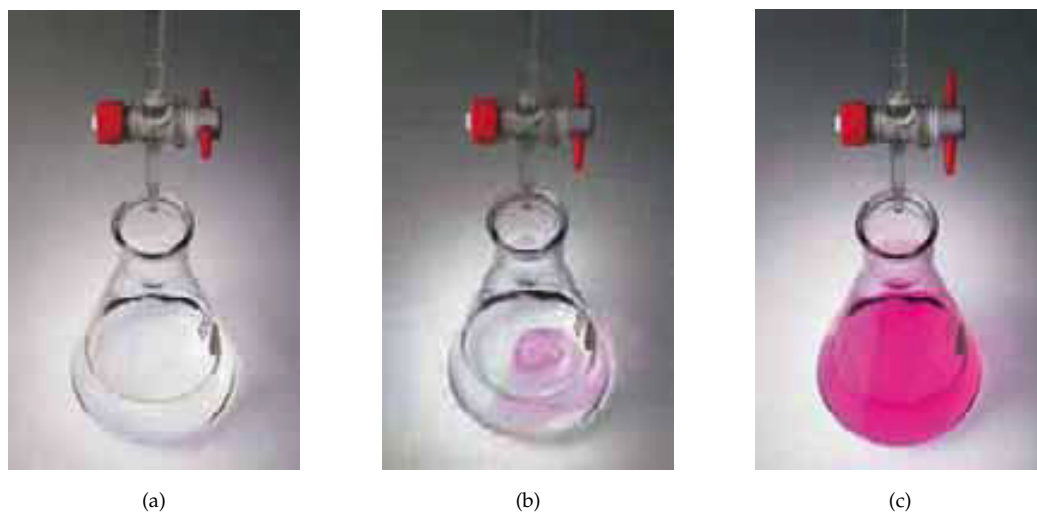


Ejercicios con el CD-ROM  
Titulación ácido-base  
(Acid-Base Titration)

**Titulaciones**

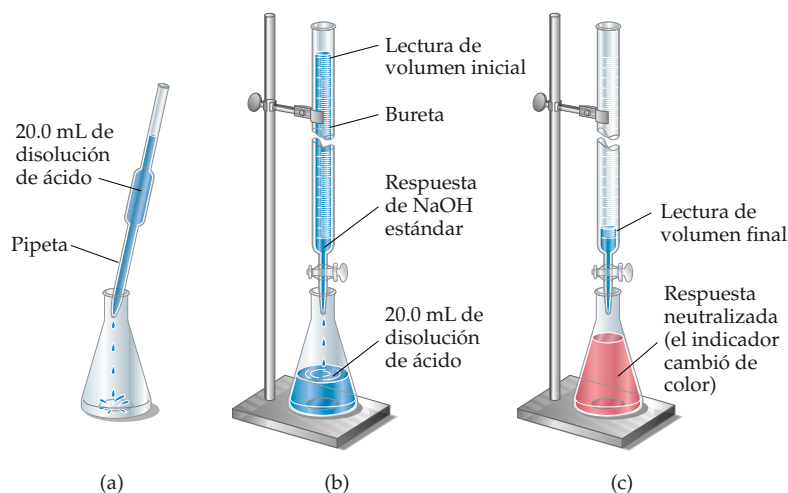
Cuando un químico quiere conocer la concentración de un soluto dado en una disolución, suele efectuar una **titulación**, lo que implica combinar una muestra de la disolución con una disolución de reactivo de concentración conocida, llamada **disolución estándar**. Las titulaciones pueden efectuarse utilizando reacciones ácido-base, de precipitación o de oxidación-reducción. Supongamos que tenemos una disolución de HCl de concentración desconocida y una disolución de NaOH que se sabe es 0.100 M. Para determinar la concentración de la disolución de HCl, tomamos un volumen específico de esa disolución, digamos 20.00 mL. Luego, agregamos lentamente la disolución de NaOH estándar hasta que la reacción de neutralización entre el HCl y el NaOH es total. El punto en que se reúnen cantidades estequiométricamente equivalentes se denomina **punto de equivalencia** de la titulación.

Para poder titular una disolución desconocida con una estándar, debe haber alguna forma de determinar cuándo se ha llegado al punto de equivalencia de la titulación. En las titulaciones ácido-base, se emplean colorantes llamados **indicadores** ácido-base para este propósito. Por ejemplo, el colorante conocido como fenolftaleína es incoloro en disolución ácida pero rosado en disolución básica. Si agregamos fenolftaleína a una disolución desconocida de ácido, la disolución será incolora, como en la figura 4.19(a) ►. Luego podemos agregar base estándar con una bureta hasta que la disolución apenas pase de incolora a rosada, como se observa en la figura 4.19(b). Este cambio de color indica que el ácido se ha neutralizado y que la gota de



▲ **Figura 4.19** Cambio de apariencia de una disolución que contiene el indicador fenolftaleína, conforme se añade base. Antes del punto final, la disolución es incolora (a). Al aproximarse el punto final, se forma un color rosado pálido en el punto donde se agrega la base (b). En el punto final, el color rosado pálido se extiende a toda la disolución después del mezclado. Si se añade más base aún, la intensidad del color rosado aumenta (c).

base que hizo que la disolución adquiriera color no encontró ácido con el cual reaccionar. Por tanto, la disolución se vuelve básica y el colorante se pone rosado. El cambio de color marca el *punto final* de la titulación, que por lo regular coincide con mucha exactitud con el punto de equivalencia. Se debe tener cuidado de escoger indicadores cuyo punto final corresponda al punto de equivalencia de la titulación. Consideraremos esta cuestión en el capítulo 17. El procedimiento de titulación se resume en la figura 4.20 ▼.

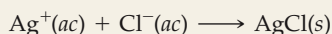


Ejercicios con el CD-ROM  
Titulación ácido-base  
(Acid-Base Titration)

▲ **Figura 4.20** Procedimiento para titular un ácido con una disolución estandarizada de NaOH. (a) Se agrega una cantidad conocida de ácido a un matraz. (b) Se agrega un indicador ácido-base, y se añade NaOH estandarizado con una bureta. (c) El punto de equivalencia se detecta por el cambio de color del indicador.

**EJERCICIO TIPO 4.16**

La cantidad de  $\text{Cl}^-$  en un suministro de agua se determina titulando la muestra con  $\text{Ag}^+$ :



(a) ¿Cuántos gramos de ion cloruro hay en una muestra del agua si se requieren 20.2 mL de  $\text{Ag}^+$  0.100 M para reaccionar con todo el cloruro de la muestra? (b) Si la masa de la muestra es de 10.0 g, ¿qué porcentaje de  $\text{Cl}^-$  contiene?

**Solución**

**Análisis:** Nos dan el volumen (20.2 mL) y la molaridad (0.100 M) de una disolución de  $\text{Ag}^+$ , y la ecuación química para la reacción de este ion con  $\text{Cl}^-$ . Nos piden primero calcular el número de gramos de  $\text{Cl}^-$  que hay en la muestra, y luego calcular el porcentaje en masa de  $\text{Cl}^-$  en la muestra.

(a) **Estrategia:** Comenzamos por utilizar el volumen y la molaridad de  $\text{Ag}^+$  para calcular el número de moles de  $\text{Ag}^+$  que se usaron en la titulación. Luego podremos usar la ecuación balanceada para determinar los moles de  $\text{Cl}^-$  y, con base en eso, los gramos de  $\text{Cl}^-$ .

**Resolución:**

$$\begin{aligned} \text{Mol Ag}^+ &= (20.2 \text{ mL disoln}) \left( \frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}} \right) \left( 0.100 \frac{\text{mol Ag}^+}{\text{L disoln}} \right) \\ &= 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+ \end{aligned}$$

A partir de la ecuación balanceada vemos que  $1 \text{ mol Ag}^+ \approx 1 \text{ mol Cl}^-$ . Utilizamos esta información y la masa molar de Cl para obtener

$$\begin{aligned} \text{Gramos de Cl}^- &= (2.02 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+) \left( \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \right) \left( \frac{35.5 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-} \right) \\ &= 7.17 \times 10^{-2} \text{ g Cl}^- \end{aligned}$$

(b) **Estrategia:** Para calcular el porcentaje de  $\text{Cl}^-$  en la muestra, comparamos el número de gramos de  $\text{Cl}^-$  en la muestra,  $7.17 \times 10^{-2} \text{ g}$ , con la masa original de la muestra, 10.0 g.

**Resolución:**

$$\% \text{Cl}^- = \frac{7.17 \times 10^{-2} \text{ g}}{10.0 \text{ g}} \times 100\% = 0.717\% \text{ Cl}^-$$

**Comentario:** El ion cloruro es uno de los iones más comunes en el agua potable y residual. El agua de mar contiene 1.92% de  $\text{Cl}^-$ . Si el agua que contiene  $\text{Cl}^-$  tiene o no un sabor salado depende de los otros iones presentes. Si los únicos iones acompañantes son  $\text{Na}^+$ , podría detectarse un sabor salado con una concentración de  $\text{Cl}^-$  tan bajo como 0.03%.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Una muestra de mena de hierro se disuelve en ácido, con lo que el hierro se convierte en  $\text{Fe}^{2+}$ . Luego, la muestra se titula con 47.20 mL de disolución de  $\text{MnO}_4^-$  0.02240 M. La reacción de oxidación-reducción que tiene lugar durante la titulación es la siguiente:  $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (a) ¿Cuántos moles de  $\text{MnO}_4^-$  se añadieron a la disolución? (b) ¿Cuántos moles de  $\text{Fe}^{2+}$  había en la muestra? (c) ¿Cuántos gramos de hierro había en la muestra? (d) Si la masa de la muestra era de 0.8890 g, ¿qué porcentaje de hierro tiene?

**Respuestas:** (a)  $1.057 \times 10^{-3} \text{ mol MnO}_4^-$ ; (b)  $5.286 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$ ; (c) 0.2952 g; (d) 33.21%

**EJERCICIO TIPO 4.17**

Un método comercial empleado para pelar patatas es remojarlas en una disolución de NaOH durante un tiempo corto, sacarlas y aplicarles un rocío a presión para eliminar la cáscara. La concentración de NaOH normalmente está en el intervalo de 3 a 6 M. El NaOH se analiza periódicamente. En uno de esos análisis se requirieron 45.7 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.500 M para neutralizar una muestra de 20.0 mL de disolución de NaOH. Calcule la concentración de la disolución de NaOH.

**Solución**

**Análisis:** Nos dan el volumen (45.7 mL) y la molaridad (0.500 M) de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que reacciona totalmente con una muestra de 20 mL de NaOH. Nos piden calcular la molaridad de la disolución de NaOH.

**Estrategia:** Podemos usar el volumen y la molaridad del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para calcular el número de moles de esta sustancia. Luego, podemos utilizar esta cantidad, junto con la ecuación balanceada de la reacción, para calcular el número de moles de NaOH. Por último, usaremos los moles de NaOH y el volumen de esta disolución para calcular la molaridad.

**Resolución:** El número de moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  está dado por el producto del volumen y la molaridad de esta disolución:

$$\begin{aligned}\text{Moles de H}_2\text{SO}_4 &= (45.7 \text{ mL disoln}) \left( \frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}} \right) \left( 0.500 \frac{\text{mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L disoln}} \right) \\ &= 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{SO}_4\end{aligned}$$

Los ácidos reaccionan con hidróxidos metálicos para formar agua y una sal. Por tanto, la ecuación balanceada para la reacción de neutralización es



Según la ecuación balanceada, 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 2$  mol NaOH. Por tanto,

$$\begin{aligned}\text{Moles de NaOH} &= (2.28 \times 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{SO}_4) \left( \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}\end{aligned}$$

Conocer el número de moles de NaOH presentes en 20.0 mL de disolución nos permite calcular la concentración de esta disolución:

$$\begin{aligned}\text{Molaridad de NaOH} &= \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = \left( \frac{4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}}{20.0 \text{ mL disoln}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL disoln}}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 2.28 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = 2.28 \text{ M}\end{aligned}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la molaridad de una disolución de NaOH si se requieren 48.0 mL para neutralizar 35.0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.144 M.

**Respuesta:** 0.210 M

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 4: Conjuntar conceptos

Nota: Los ejercicios integradores requieren conocimientos de capítulos anteriores, no sólo del capítulo actual.

Se añade una muestra de 70.5 mg de fosfato de potasio a 15.0 mL de nitrato de plata 0.050 M, con formación de un precipitado. (a) Escriba la ecuación molecular de la reacción. (b) ¿Cuál es el reactivo limitante de la reacción? (c) Calcule el rendimiento teórico, en gramos, del precipitado que se forma.

**Solución** (a) Tanto el fosfato de potasio como el nitrato de plata son compuestos iónicos. El fosfato de potasio contiene iones  $\text{K}^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , así que su fórmula química es  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . El nitrato de plata contiene iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , así que su fórmula química es  $\text{AgNO}_3$ . Dado que ambos reactivos son electrólitos fuertes, la disolución contiene iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  antes de producirse la reacción. Según las reglas de solubilidad de la tabla 4.1,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  forman un compuesto insoluble, así que se precipitará  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  de la disolución. En cambio,  $\text{K}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  permanecerán en la disolución porque  $\text{KNO}_3$  es soluble en agua. Por tanto, la ecuación molecular balanceada de la reacción es



(b) Para determinar el reactivo limitante, debemos examinar el número de moles de cada reactivo.  $\infty$  (Sección 3.7) El número de moles de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  se calcula con base en la masa de la muestra, empleando la masa molar como factor de conversión.  $\infty$  (Sección 3.4) La masa molar del  $\text{K}_3\text{PO}_4$  es  $3(39.1) + 31.0 + 4(16.0) = 212.3$  g/mol. Convertimos miligramos a gramos y luego a moles para obtener

$$(70.5 \text{ mg K}_3\text{PO}_4) \left( \frac{10^{-3} \text{ g K}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mg K}_3\text{PO}_4} \right) \left( \frac{1 \text{ mol K}_3\text{PO}_4}{212.3 \text{ g K}_3\text{PO}_4} \right) = 3.32 \times 10^{-4} \text{ mol K}_3\text{PO}_4$$

Determinamos el número de moles de  $\text{AgNO}_3$  a partir del volumen y la molaridad de la disolución.  $\infty$  (Sección 4.5) Convertimos mililitros a litros y luego a moles para obtener

$$(15.0 \text{ mL}) \left( \frac{10^{-3} \text{ L}}{1 \text{ mL}} \right) \left( \frac{0.050 \text{ mol AgNO}_3}{\text{L}} \right) = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol AgNO}_3$$

Al comparar las cantidades de los dos reactivos, vemos que hay  $(7.5 \times 10^{-4}) / (3.32 \times 10^{-4}) = 2.3$  veces más moles de  $\text{AgNO}_3$  que moles de  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Sin embargo, según la ecuación balanceada, 1 mol de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  requiere 3 mol de  $\text{AgNO}_3$ . Por tanto, no hay suficiente  $\text{AgNO}_3$  para consumir el  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , y  $\text{AgNO}_3$  es el reactivo limitante.

(c) El precipitado es  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , que tiene una masa molar de  $3(107.9) + 31.0 + 4(16.0) = 418.7$  g/mol. Para calcular el número de gramos de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  que podrían producirse en esta reacción (el rendimiento teórico), usamos el número de moles del reactivo limitante, convirtiendo mol  $\text{AgNO}_3 \Rightarrow$  mol  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \Rightarrow$  g  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Usamos los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir moles de  $\text{AgNO}_3$  en moles de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , y usamos la masa molar de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  para convertir en gramos el número de moles de esta sustancia.

$$(7.5 \times 10^{-4} \text{ mol AgNO}_3) \left( \frac{1 \text{ mol Ag}_3\text{PO}_4}{3 \text{ mol AgNO}_3} \right) \left( \frac{418.7 \text{ g Ag}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol Ag}_3\text{PO}_4} \right) = 0.10 \text{ g Ag}_3\text{PO}_4$$

La respuesta sólo tiene dos cifras significativas porque la cantidad de  $\text{AgNO}_3$  se da con sólo dos cifras significativas.

## Resumen y términos clave

**Introducción y Sección 4.1** Las disoluciones en las que el agua es el medio de disolución se llaman **disoluciones acuosas**. El componente de la disolución que está en mayor cantidad es el **disolvente**; los demás componentes se llaman **solutos**.

Cualquier sustancia cuya disolución acuosa contiene iones se denomina **electrólito**. Cualquier sustancia que forma una disolución que no contiene iones es un **no electrólito**. Los electrólitos que están presentes en disolución totalmente como iones son **electrólitos fuertes**, mientras que los que están presentes parcialmente como iones y parcialmente como moléculas son **electrólitos débiles**. Los compuestos iónicos se disocian en iones cuando se disuelven, y son electrólitos fuertes. La mayor parte de los compuestos moleculares son no electrólitos, aunque algunos son electrólitos débiles, y unos cuantos, electrólitos fuertes. Al representar la ionización de un electrólito débil en disolución, se usa una flecha doble para indicar que las reacciones hacia adelante y hacia atrás pueden lograr un balance llamado **equilibrio químico**.

**Sección 4.2** Las **reacciones de precipitación** son aquellas en las que se forma un producto insoluble, llamado **precipitado**. Las reglas de solubilidad ayudan a determinar si un compuesto iónico es o no soluble en agua. (La **solubilidad** de una sustancia es la cantidad que se disuelve en una cantidad dada de disolvente.) Las reacciones como las de precipitación, en las que los cationes y aniones parecen intercambiar compañeros, se llaman **reacciones de intercambio** o **reacciones de metátesis**.

Podemos escribir ecuaciones químicas para indicar si las sustancias disueltas están presentes en disolución de forma predominante como iones o como moléculas. Si escribimos las fórmulas químicas completas de todos los reactivos y productos, la ecuación es una **ecuación molecular**. En una **ecuación iónica completa** muestra todos los electrólitos fuertes disueltos en forma de sus iones componentes. En una **ecuación iónica neta**, los electrólitos fuertes se escriben en sus formas iónicas y se omiten los iones que no cambian durante la reacción (**iones espectadores**).

**Sección 4.3** Los ácidos y bases son electrólitos importantes. Los **ácidos** son donadores de protones; aumentan la concentración de  $\text{H}^+$  (*ac*) en las soluciones acuosas a las que se agregan. Las **bases** aceptan protones; aumentan la concentración de  $\text{OH}^-$  (*ac*) en las disoluciones acuosas. Los ácidos y bases que son electrólitos fuertes se llaman **ácidos fuertes** y

**bases fuertes**, respectivamente; los que son electrólitos débiles se llaman **ácidos débiles** y **bases débiles**. Si mezclamos disoluciones de ácidos y bases, hay una **reacción de neutralización**. La reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una **sal**. También pueden formarse gases como resultado de reacciones ácido-base. La reacción de un sulfuro con un ácido forma  $\text{H}_2\text{S}(g)$ ; la reacción entre un carbonato y un ácido forma  $\text{CO}_2(g)$ .

**Sección 4.4** La **oxidación** es la pérdida de electrones por parte de una sustancia, en tanto que la **reducción** es la ganancia de electrones por una sustancia. Los **números de oxidación** ayudan a seguir la pista a los electrones durante las reacciones químicas, y se asignan a los átomos empleando reglas específicas. La oxidación de un elemento hace que aumente su número de oxidación, mientras que una reducción va acompañada de una disminución en el número de oxidación. La oxidación siempre va acompañada por reducción, lo que da lugar a **reacciones de oxidación-reducción**, o redox.

Muchos metales son oxidados por  $\text{O}_2$ , ácidos y sales. Las reacciones redox entre metales y ácidos y entre metales y sales se denominan **reacciones de desplazamiento**. Los productos de tales reacciones siempre son un elemento ( $\text{H}_2$  o un metal) y una sal. La comparación de tales reacciones nos permite ordenar los metales según la facilidad con que se oxidan. Una lista de metales ordenados de mayor a menor facilidad de oxidación se denomina **serie de actividad**. Cualquier metal de la lista puede ser oxidado por iones de metales (o  $\text{H}^+$ ) que estén más abajo que él en la serie.

**Sección 4.5** La composición de una disolución expresa las cantidades relativas de disolvente y solutos que contiene. Una de las formas más comunes de expresar la **concentración** de un soluto en una disolución es en términos de molaridad. La **molaridad** de una disolución es el número de moles de soluto por litro de disolución. Esta unidad de concentración nos permite interconvertir volumen de disolución y número de moles de soluto. Podemos formar disoluciones de molaridad conocida ya sea pesando el soluto y diluyéndolo a un volumen conocido o por **dilución** de una disolución más concentrada cuya concentración se conoce (una disolución *stock*). La adición de disolvente a la disolución (el proceso de dilución) disminuye la concentración del soluto, sin alterar el número de moles de soluto que hay en la disolución ( $M_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}}$ ).

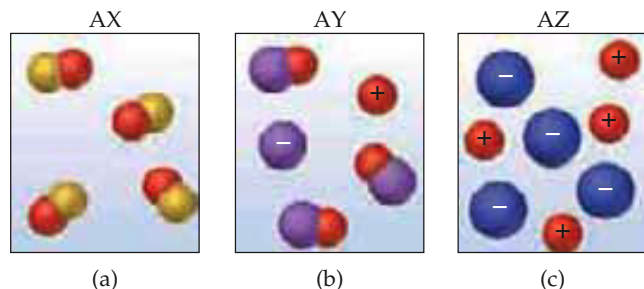
**Sección 4.6** En el proceso llamado **titulación**, combinamos una disolución de concentración conocida (una **disolución estándar**) con una disolución de concentración desconocida para determinar la concentración desconocida o la cantidad de soluto en la muestra desconocida. El punto de la titulación

en el que se han combinado cantidades estequiométricamente equivalentes de los reactivos se denomina **punto de equivalencia**. Podemos usar un **indicador** para distinguir el punto final de la titulación, que está muy cercano al punto de equivalencia.

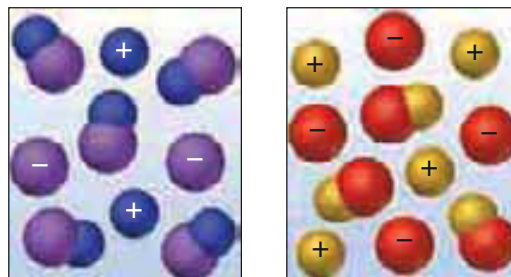
## Ejercicios

### Electrólitos

- 4.1 Aunque el agua pura es un mal conductor de la electricidad, se nos advierte que no debemos operar aparatos eléctricos cerca del agua. ¿Por qué?
- 4.2 Cuando preguntan a un estudiante qué hace que las disoluciones de electrólitos conduzcan la electricidad, contesta que se debe al movimiento de electrones dentro de la disolución. ¿Tiene razón? Si no, ¿cuál es la respuesta correcta?
- 4.3 Cuando se disuelve metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en agua, se obtiene una disolución no conductora. Cuando se disuelve ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) en agua, la disolución es ácida y conduce débilmente la electricidad. Describa qué sucede después de la disolución en ambos casos, y explique la diferencia en los resultados.
- 4.4 En este capítulo vimos que muchos sólidos iónicos se disuelven en agua como electrólitos fuertes, es decir, como iones separados en disolución. ¿Qué propiedades del agua facilitan este proceso?
- 4.5 Especifique cómo se disocia en iones (ioniza) cada uno de estos electrólitos fuertes al disolverse en agua: (a)  $\text{ZnCl}_2$ ; (b)  $\text{HNO}_3$ ; (c)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; (d)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 4.6 Especifique cómo se disocia en iones (ioniza) cada uno de estos electrólitos fuertes al disolverse en agua: (a)  $\text{MgI}_2$ ; (b)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; (c)  $\text{HClO}_4$ ; (d)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- 4.7 Los tres diagramas que siguen representan disoluciones acuosas de tres sustancias distintas, AX, AY y AZ. Identifique cada sustancia como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito.



- 4.8 Los dos diagramas representan disoluciones acuosas de dos sustancias distintas, AX y BY. ¿Las sustancias son electrólitos fuertes, electrólitos débiles o no electrólitos? ¿Cuál cabría esperar que conduzca mejor la electricidad? Explique.



- 4.9 El ácido fórmico,  $\text{HCHO}_2$ , es un electrólito débil. ¿Qué partículas de soluto están presentes en una disolución acuosa de este compuesto? Escriba la ecuación química para la ionización de  $\text{HCHO}_2$ .
- 4.10 La acetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , es un no electrólito; el ácido hipocloroso,  $\text{HClO}$ , es un electrólito débil; y el cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , es un electrólito fuerte. (a) ¿Qué partículas de soluto están presentes en disoluciones acuosas de cada compuesto? (b) Si se disuelve 0.1 mol de cada compuesto, ¿cuál disolución contendrá 0.2 mol de partículas de soluto, ¿cuál contendrá 0.1 mol de partículas de soluto y cuál contendrá entre 0.1 y 0.2 mol de partículas de soluto?

### Reacciones de precipitación y ecuaciones iónicas netas

- 4.11 Empleando reglas de solubilidad, prediga si cada uno de los compuestos siguientes es soluble o insoluble en agua: (a)  $\text{NiCl}_2$ ; (b)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{Cs}_3\text{PO}_4$ ; (d)  $\text{SrCO}_3$ ; (e)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- 4.12 Prediga si cada uno de los compuestos siguientes es soluble o insoluble en agua: (a)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; (b)  $\text{PbSO}_4$ ; (c)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; (d)  $\text{AlPO}_4$ ; (e)  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .
- 4.13 ¿Habrà precipitación al mezclarse las disoluciones siguientes? Si la hay, escriba una ecuación química balan-

ceada para la reacción: (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{AgNO}_3$ ; (b)  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NiSO}_4$ ; (c)  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

- 4.14 Identifique el precipitado (si lo hay) que se forma al mezclarse las disoluciones siguientes, y escriba una ecuación balanceada para cada reacción. (a)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{NaOH}$ ; (b)  $\text{NaOH}$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; (c)  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

- 4.15 Escriba las ecuaciones iónicas completas y ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones que ocurren al mezclar cada par de disoluciones:



- (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3(ac)$  y  $\text{MgSO}_4(ac)$   
 (b)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac)$  y  $\text{Na}_2\text{S}(ac)$   
 (c)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(ac)$  y  $\text{CaCl}_2(ac)$
- 4.16 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones que ocurren en cada uno de los casos siguientes. Identifique el o los iones espectadores en cada reacción.
- (a)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(ac) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{AgNO}_3(ac) + \text{K}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac) + \text{KOH}(ac) \longrightarrow$
- 4.17 Muestras individuales de una disolución de una sal desconocida se tratan con disoluciones diluidas de HBr,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y NaOH. Sólo se forma un precipitado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ¿Cuál de los cationes siguientes podría contener la disolución:  $\text{K}^+$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ?

- 4.18 Muestras individuales de una disolución de un compuesto iónico desconocido se tratan con soluciones diluidas de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{BaCl}_2$ . Se forman precipitados en los tres casos. ¿Cuál de los siguientes podría ser el anión de la sal desconocida:  $\text{Br}^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ?
- 4.19 Se desprendió la etiqueta de dos frascos, uno que contenía  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y otro que contenía  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Usted tiene a mano un frasco de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. ¿Cómo podría usarlo para probar una muestra de cada disolución e identificar cuál disolución es cuál?
- 4.20 Usted sabe que un frasco sin etiqueta contiene una de las sustancias siguientes:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Un amigo sugiere probar una muestra del contenido del frasco con  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y luego con NaCl. ¿Qué comportamiento cabría esperar cuando cada uno de estos compuestos se añade a la disolución desconocida?

### Reacciones ácido-base

- 4.21 Describa la diferencia entre: (a) un ácido monoprótico y un ácido diprótico; (b) un ácido débil y un ácido fuerte; (c) un ácido y una base.
- 4.22 Explique las observaciones siguientes: (a)  $\text{NH}_3$  no contiene iones  $\text{OH}^-$ , pero sus disoluciones acuosas son básicas; (b) Se dice que HF es un ácido débil, pero es muy reactivo; (c) Aunque el ácido sulfúrico es un electrólito fuerte, una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contiene más iones  $\text{HSO}_4^-$  que iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Explique.
- 4.23 Clasifique cada uno de los siguientes como ácido o base fuerte o débil: (a)  $\text{HClO}_4$ ; (b)  $\text{HClO}_2$ ; (c)  $\text{NH}_3$ ; (d)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .
- 4.24 Clasifique cada uno de los siguientes como ácido o base fuerte o débil: (a)  $\text{CsOH}$ ; (b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (c)  $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ; (d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 4.25 Rotule cada una de las siguientes sustancias como ácido, base, sal o ninguna de las tres cosas. Indique si la sustancia existe en disolución acuosa totalmente en forma molecular, totalmente como iones o como una mezcla de moléculas y iones. (a) HF; (b) acetonitrilo,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (c)  $\text{NaClO}_4$ ; (d)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .
- 4.26 Una disolución acuosa de un soluto desconocido se prueba con papel tornasol y se determina que es ácida. La disolución conduce débilmente la electricidad en comparación con una disolución de NaCl con la misma concentración. ¿Cuál de las siguientes sustancias podría ser la desconocida:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (acetona)?
- 4.27 Clasifique cada una de las sustancias siguientes como no electrólito, electrólito débil o electrólito fuerte: (a)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etanol); (c)  $\text{NH}_3$ ; (d)  $\text{KClO}_3$ ; (e)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .
- 4.28 Clasifique cada una de las sustancias siguientes como no electrólito, electrólito débil o electrólito fuerte: (a)  $\text{HBrO}$ ; (b)  $\text{HNO}_3$ ; (c)  $\text{KOH}$ ; (d)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (acetona); (e)  $\text{CoSO}_4$ ; (f)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (sacarosa).

- 4.29 Complete y balancee las ecuaciones moleculares siguientes, y luego escriba la ecuación iónica neta para cada una: (a)  $\text{HBr}(ac) + \text{Ca}(\text{OH})_2(ac) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s) + \text{HClO}_4(ac) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + \text{HNO}_3(ac) \longrightarrow$
- 4.30 Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para cada una de las siguientes reacciones de neutralización: (a) Ácido acético acuoso es neutralizado por hidróxido de potasio acuoso.  
 (b) Hidróxido de cromo(III) sólido reacciona con ácido nítrico.  
 (c) Reaccionan ácido hipocloroso acuoso e hidróxido de calcio acuoso.
- 4.31 Escriba ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones, e identifique el gas que se desprende en cada una: (a) sulfuro de cadmio sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido sulfúrico; (b) carbonato de magnesio sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido perclórico.
- 4.32 Escriba una ecuación molecular balanceada y una ecuación iónica neta para la reacción que ocurre cuando (a)  $\text{CaCO}_3$  sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido nítrico; (b) sulfuro de hierro(II) sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido bromhídrico.
- 4.33 Puesto que el ion óxido es básico, los óxidos metálicos reaccionan fácilmente con ácidos. (a) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción siguiente:  $\text{FeO}(s) + 2\text{HClO}_4(ac) \longrightarrow \text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$ . (b) Con base en el ejemplo de la parte (a), escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre entre  $\text{NiO}(s)$  y una disolución acuosa de ácido nítrico.
- 4.34 Al disolverse  $\text{K}_2\text{O}$  en agua, el ion óxido reacciona con las moléculas de agua para formar iones hidróxido. Escriba las ecuaciones molecular e iónica neta para esta reacción. Con base en las definiciones de ácido y base, ¿cuál ion es la base en esta reacción? ¿Cuál es el ácido? ¿Qué ion es espectador en la reacción?

### Reacciones de oxidación-reducción

- 4.35 Defina oxidación y reducción en términos de (a) transferencia de electrones y (b) números de oxidación.
- 4.36 ¿Puede haber oxidación sin una reducción que la acompañe? Explique.

- 4.37 ¿En qué parte de la tabla periódica están en general los metales más fáciles de oxidar? ¿Y los más difíciles de oxidar?
- 4.38 ¿Por qué se llama metales nobles al platino y el oro? ¿Por qué se llama metales activos a los metales alcalinos y alcalinotérreos?

- 4.39** Determine el número de oxidación del elemento indicado en cada una de las sustancias siguientes: (a) S en  $\text{SO}_3$ ; (b) C en  $\text{COCl}_2$ ; (c) Mn en  $\text{MnO}_4^-$ ; (d) Br en  $\text{HBrO}$ ; (e) As en  $\text{As}_4$ ; (f) O en  $\text{K}_2\text{O}_2$ .
- 4.40** Determine el número de oxidación del elemento indicado en cada una de las sustancias siguientes: (a) Ti en  $\text{TiO}_2$ ; (b) Sn en  $\text{SnCl}_4$ ; (c) C en  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; (d) N en  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ ; (e) N en  $\text{HNO}_2$ ; (f) Cr en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .
- 4.41** ¿Cuál elemento se oxida, y cuál se reduce, en las reacciones siguientes?
- (a)  $\text{Ni}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{NiCl}_2(s)$   
 (b)  $3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(ac) + 2\text{Al}(s) \longrightarrow 3\text{Fe}(s) + 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3(ac)$   
 (c)  $\text{Cl}_2(ac) + 2\text{NaI}(ac) \longrightarrow \text{I}_2(ac) + 2\text{NaCl}(ac)$   
 (d)  $\text{PbS}(s) + 4\text{H}_2\text{O}_2(ac) \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
- 4.42** ¿Cuáles de las siguientes son reacciones redox? Para esas reacciones, indique cuál elemento se oxida y cuál se reduce. En los demás casos, indique si son reacciones de precipitación o ácido-base.
- (a)  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s) + 2\text{HNO}_3(ac) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$   
 (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{CO}(g) \longrightarrow 2\text{Fe}(s) + 3\text{CO}_2(g)$   
 (c)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(ac) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{SrSO}_4(s) + 2\text{HNO}_3(ac)$   
 (d)  $4\text{Zn}(s) + 10\text{H}^+(ac) + 2\text{NO}_3^-(ac) \longrightarrow 4\text{Zn}^{2+}(ac) + \text{N}_2\text{O}(g) + 5\text{H}_2\text{O}(l)$
- 4.43** Escriba ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para las reacciones de (a) manganeso con ácido sulfúrico; (b) cromo con ácido bromhídrico; (c) estaño con ácido clorhídrico; (d) aluminio con ácido fórmico,  $\text{HCHO}_2$ .
- 4.44** Escriba ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para las reacciones de (a) ácido clorhídrico con níquel; (b) ácido sulfúrico con hierro; (c) ácido bromhídrico con magnesio; (d) ácido acético,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , con zinc.
- 4.45** Con base en la serie de actividad (Tabla 4.5), prediga el resultado de las reacciones siguientes:
- (a)  $\text{Al}(s) + \text{NiCl}_2(ac) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{Ag}(s) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{Cr}(s) + \text{NiSO}_4(ac) \longrightarrow$   
 (d)  $\text{Mn}(s) + \text{HBr}(ac) \longrightarrow$   
 (e)  $\text{H}_2(g) + \text{CuCl}_2(ac) \longrightarrow$
- 4.46** Empleando la serie de actividad (Tabla 4.5), escriba ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones siguientes. Si no hay reacción, simplemente escriba SR. (a) Hierro metálico se agrega a una disolución de nitrato de cobre(II); (b) zinc metálico se agrega a una disolución de sulfato de magnesio; (c) ácido bromhídrico se agrega a estaño metálico; (d) hidrógeno gaseoso burbujea a través de una disolución acuosa de cloruro de níquel(II); (e) aluminio metálico se agrega a una disolución de sulfato de cobalto(II).
- 4.47** El metal cadmio tiende a formar iones  $\text{Cd}^{2+}$ . Se hacen las observaciones siguientes: (i) Cuando una tira de zinc metálico se coloca en  $\text{CdCl}_2(ac)$ , se deposita cadmio metálico en la tira. (ii) cuando una tira de cadmio metálico se coloca en  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(ac)$ , se deposita níquel metálico en la tira. (a) Escriba ecuaciones iónicas netas que expliquen cada una de las observaciones anteriores. (b) ¿Qué podemos concluir respecto a la posición del cadmio en la serie de actividad? (c) ¿Qué experimentos tendríamos que realizar para ubicar con mayor precisión la posición del cadmio en la serie de actividad?
- 4.48** (a) Use las reacciones siguientes para preparar una serie de actividad para los halógenos:  $\text{Br}_2(ac) + 2\text{NaI}(ac) \longrightarrow 2\text{NaBr}(ac) + \text{I}_2(ac)$ ;  $\text{Cl}_2(ac) + 2\text{NaBr}(ac) \longrightarrow 2\text{NaCl}(ac) + \text{Br}_2(ac)$ . (b) Relacione las posiciones de los halógenos en la tabla periódica con sus posiciones en esta serie de actividad. (c) Prediga si habrá o no reacción cuando se mezclen los reactivos siguientes:  $\text{Cl}_2(ac)$  y  $\text{KI}(ac)$ ;  $\text{Br}_2(ac)$  y  $\text{LiCl}(ac)$ .

### Composición de las disoluciones: molaridad

- 4.49** (a) La concentración de una disolución, ¿es una propiedad intensiva o extensiva? (b) ¿Qué diferencia hay entre 0.50 mol de HCl y HCl 0.50 M?
- 4.50** (a) Suponga que prepara 500 mL de una disolución 0.10 M de una sal y luego derrama un poco de la disolución. ¿Qué pasa con la concentración que queda en el recipiente? (b) Cierta volumen de una disolución 0.50 M contiene 4.5 g de una sal. ¿Qué masa de la sal está presente en el mismo volumen de una disolución 2.50 M?
- 4.51** (a) Calcule la molaridad de una disolución que contiene 0.0345 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en exactamente 400 mL de disolución. (b) ¿Cuántos moles de  $\text{HNO}_3$  hay en 35.0 mL de una disolución 2.20 M de ácido nítrico? (c) ¿Cuántos mililitros de una disolución 1.50 M de KOH se necesitan para suministrar 0.125 mol de KOH?
- 4.52** (a) Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 0.145 mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en suficiente agua para formar exactamente 750 mL de disolución. (b) ¿Cuántos moles de  $\text{KMnO}_4$  están presentes en 125 mL de una disolución 0.0850 M? (c) ¿Cuántos mililitros de disolución 11.6 M de HCl se necesitan para obtener 0.255 mol de HCl?
- 4.53** Calcule (a) el número de gramos de soluto en 0.250 L de KBr 0.150 M; (b) la concentración molar de una disolución que contiene 4.75 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en 0.200 L; (c) el volumen en mililitros de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  1.50 M que contiene 5.00 g de soluto.
- 4.54** (a) ¿Cuántos gramos de soluto hay en 50.0 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.850 M? (b) Si 2.50 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se disuelve en suficiente agua para formar 250 mL de disolución, ¿qué molaridad tendrá la disolución? (c) ¿Cuántos mililitros de  $\text{CuSO}_4$  0.387 M contienen 1.00 g de soluto?
- 4.55** (a) ¿Qué disolución tiene la concentración más alta de ion potasio: KCl 0.20 M,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.15 M o  $\text{K}_3\text{PO}_4$  0.080 M? (b) ¿Qué contiene más moles de ion potasio: 30.0 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.15 M o 25.0 mL de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  0.080 M?
- 4.56** (a) Sin efectuar cálculos detallados, ordene las disoluciones siguientes de menor a mayor concentración de iones  $\text{Cl}^-$ :  $\text{CaCl}_2$  0.10 M, KCl 0.15 M o una disolución que se forma disolviendo 0.10 mol de NaCl en suficiente agua para formar 250 mL de disolución. (b) ¿Qué contendrá más moles de ion cloruro: 40.0 mL de NaCl 0.35 M o 25.0 mL de  $\text{CaCl}_2$  0.25 M?
- 4.57** Indique la concentración de cada ion o molécula presente en las disoluciones siguientes: (a) NaOH 0.14 M; (b)  $\text{CaBr}_2$  0.25 M; (c)  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.25 M; (d) una mezcla de 50.0 mL de  $\text{KClO}_3$  0.10 M y 25.0 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.20 M. Suponga que los volúmenes son aditivos.

- 4.58 Indique la concentración de cada ion presente en la disolución que se forma al mezclar: (a) 20 mL de HCl 0.100 M y 10.0 mL de HCl 0.500 M; (b) 15.0 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.300 M y 10.0 mL de KCl 0.200 M; (c) 3.50 g de NaCl en 50.0 mL de disolución 0.500 M de CaCl<sub>2</sub>. (Suponga que los volúmenes son aditivos.)
- 4.59 (a) Suponga que tiene una disolución stock 14.8 M de NH<sub>3</sub>. ¿Cuántos mililitros de esta disolución deberá diluir para hacer 100.0 mL de NH<sub>3</sub> 0.250 M? (b) Si toma una porción de 10.0 mL de la disolución stock y la diluye a un volumen total de 0.250 L, ¿qué concentración tendrá la disolución final?
- 4.60 (a) ¿Cuántos mililitros de una disolución stock de HNO<sub>3</sub> 12.0 M se necesitan para preparar 0.500 L de HNO<sub>3</sub> 0.500 M? (b) Si diluimos 25.0 mL de la disolución stock hasta un volumen final de 0.500 L, ¿qué concentración tendrá la disolución diluida?
- 4.61 (a) Partiendo de sacarosa sólida, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, describa cómo prepararía 125 mL de disolución de sacarosa 0.150 M.
- (b) Describa cómo prepararía 400.0 mL de C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> 0.100 M a partir de 2.00 L de C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> 1.50 M.
- 4.62 (a) ¿Cómo prepararía 100.0 mL de una disolución 0.200 M de AgNO<sub>3</sub> a partir de soluto puro? (b) Suponga que requiere 250 mL de una disolución 1.0 M de HNO<sub>3</sub> para un experimento y sólo cuenta con un frasco de HNO<sub>3</sub> 6.0 M. ¿Cómo prepararía la disolución que necesita?
- 4.63 El ácido acético puro, conocido como ácido acético glacial, es un líquido con una densidad de 1.049 g/mL a 25°C. Calcule la molaridad de una disolución de ácido acético que se preparó disolviendo 20.00 mL de ácido acético glacial a 25°C en suficiente agua para obtener 250.0 mL de disolución.
- 4.64 El glicerol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, es una sustancia muy utilizada en la fabricación de cosméticos, alimentos, anticongelante y plásticos. El glicerol es un líquido soluble en agua con una densidad de 1.2656 g/mL a 15°C. Calcule la molaridad de una disolución de glicerol que se prepara disolviendo 50.000 mL de glicerol a 15°C en suficiente agua para obtener 250.00 mL de disolución.

### Estequiometría de soluciones; titulaciones

- 4.65 ¿Qué masa de NaCl se requiere para precipitar todos los iones plata de 20.0 mL de una disolución 0.100 M de AgNO<sub>3</sub>?
- 4.66 ¿Qué masa de NaOH se requiere para precipitar todos los iones Fe<sup>2+</sup> de 25.0 mL de una disolución 0.500 M de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>?
- 4.67 (a) ¿Qué volumen de disolución 0.115 M de HClO<sub>4</sub> se requiere para neutralizar 50.00 mL de NaOH 0.0875 M? (b) ¿Qué volumen de HCl 0.128 M se requiere para neutralizar 2.87 g de Mg(OH)<sub>2</sub>? (c) Si se necesita 25.8 mL de AgNO<sub>3</sub> para precipitar todos los iones Cl<sup>-</sup> de una muestra de 785 mg de KCl (por formación de AgCl), ¿qué molaridad tiene la disolución de AgNO<sub>3</sub>? (d) Si se requieren 45.3 mL de una disolución 0.108 M de HCl para neutralizar una disolución de KOH, ¿cuántos gramos de KOH deben estar presentes en la disolución?
- 4.68 (a) ¿Cuántos mililitros de HCl 0.120 M se necesitan para neutralizar totalmente 50.0 mL de una disolución 0.101 M de Ba(OH)<sub>2</sub>? (b) ¿Cuántos mililitros de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.125 M se requieren para neutralizar 0.200 g de NaOH? (c) Si se necesitan 55.8 mL de una disolución de BaCl<sub>2</sub> para precipitar todo el ion sulfato de una muestra de 752 mg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ¿qué molaridad tiene la disolución? (d) Si se requieren 42.7 mL de una disolución 0.208 M de HCl para neutralizar una disolución de Ca(OH)<sub>2</sub>, ¿cuántos gramos de Ca(OH)<sub>2</sub> hay en la disolución?
- 4.69 Se derrama un poco de ácido sulfúrico en una mesa de laboratorio. El ácido puede neutralizarse espolvoreando sobre él bicarbonato de sodio y absorbiendo con un trapo la disolución resultante. El bicarbonato de sodio reacciona con el ácido sulfúrico como sigue:
- $$2\text{NaHCO}_3(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{CO}_2(g)$$
- Se agrega bicarbonato de sodio hasta que cesa la efervescencia causada por la formación de CO<sub>2</sub>(g). Si se derramó 27 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6.0 M, ¿qué masa mínima de NaHCO<sub>3</sub> debe agregarse al derrame para neutralizar el ácido?
- 4.70 El olor característico del vinagre se debe al ácido acético, HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Este ácido reacciona con hidróxido de sodio como sigue:
- $$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac) + \text{NaOH}(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac)$$
- Si 2.50 mL de vinagre requieren 35.5 mL de NaOH 0.102 M para alcanzar el punto de equivalencia en una titulación, ¿cuántos gramos de ácido acético hay en una muestra de 1.00 ct (un cuarto de galón) de este vinagre?
- 4.71 Una muestra de Ca(OH)<sub>2</sub> sólido se agita en agua a 30°C hasta que la disolución contiene tanto Ca(OH)<sub>2</sub> disuelto como puede retener. Se extrae una muestra de 100 mL de esta disolución y se titula con HBr 5.00 × 10<sup>-2</sup> M. Se requiere 48.8 mL de la disolución de ácido para la neutralización. ¿Qué molaridad tiene la disolución de Ca(OH)<sub>2</sub>? Calcule la solubilidad del Ca(OH)<sub>2</sub> en agua a 30°C, en gramos de Ca(OH)<sub>2</sub> por 100 mL de disolución.
- 4.72 En el laboratorio, se disuelve 7.52 g de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en suficiente agua para formar 0.750 L. Se extrae una muestra de 0.100 L de esta disolución stock y se titula con una disolución 0.0425 M de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. ¿Qué volumen de disolución de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> se necesita para precipitar todo el Sr<sup>2+</sup>(ac) como SrCrO<sub>4</sub>?
- 4.73 Se mezcla 100.0 mL de una disolución 0.200 M de KOH con 200.0 mL de una disolución 0.150 M de NiSO<sub>4</sub>. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre. (b) ¿Qué precipitado se forma? (c) ¿Cuál es el reactivo limitante? (d) ¿Cuántos gramos de precipitado se forman? (e) ¿Qué concentración tiene cada uno de los iones que permanecen en disolución?
- 4.74 Se prepara una disolución mezclando 12.0 g de NaOH y 75.0 mL de HNO<sub>3</sub> 0.200 M. (a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción que se da entre los solutos. (b) Calcule la concentración de cada uno de los iones que permanecen en disolución. (c) ¿La disolución final es ácida o básica?
- 4.75 Una muestra de 0.5895 g de hidróxido de magnesio impuro se disolvió en 100.0 mL de disolución 0.2050 M de HCl. Después, se requirió 19.85 mL de NaOH 0.1020 M para neutralizar el exceso de ácido. Calcule el porcentaje en masa de hidróxido de magnesio en la muestra, suponiendo que es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

- [4.76] Una muestra de 1.452 g de piedra caliza se pulveriza y luego se trata con 25.00 mL de una disolución 1.035 M de HCl. Después, se requirió 15.25 mL de NaOH 0.1010 M para

### Ejercicios adicionales

- 4.77 La foto muestra la reacción entre una disolución de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y una de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Determine la identidad del precipitado. ¿Qué iones permanecen en disolución? Escriba la ecuación iónica neta de la reacción.



- 4.78 Sponga que tiene una disolución que podría contener cualesquiera de los cationes siguientes, o todos:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . La adición de HCl hace que se forme un precipitado. Después de separar el precipitado por filtración, se agrega disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al filtrado y se forma otro precipitado. Éste se separa por filtración y se agrega una disolución de NaOH al filtrado. No se observa precipitado. ¿Cuáles iones están presentes en cada uno de los precipitados? ¿Cuál de los cuatro iones mencionados no podría haber estado en la disolución original?
- 4.79 Sponga que decide investigar algunas reglas de solubilidad para dos iones que no aparecen en la tabla 4.1, el ion cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y el ion oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Para ello, cuenta con disoluciones (A, B, C, D) de cuatro sales solubles en agua:

Respuesta	Soluto	Color de la disolución
A	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	Amarillo
B	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Incolora
C	$\text{AgNO}_3$	Incolora
D	$\text{CaCl}_2$	Incolora

Cuando se mezclan estas disoluciones, se hacen las siguientes observaciones:

Núm. de experim.	Disoluciones mezcladas	Resultado
1	A + B	No hay precipitado, disol. amarilla
2	A + C	Se forma precipitado rojo
3	A + D	No hay precipitado, disol. amarilla
4	B + C	Se forma precipitado blanco
5	B + D	Se forma precipitado blanco
6	C + D	Se forma precipitado blanco

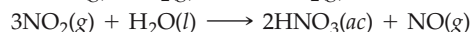
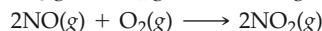
(a) Escriba una ecuación iónica neta para cada una de las reacciones que ocurren en los experimentos. (b) Identifique el precipitado que se forma, en su caso, en cada uno de los experimentos. (c) Con base en estas observaciones limitadas, ¿qué ion tiende a formar sales más solubles, cromato u oxalato?

neutralizar el exceso de ácido. Calcule el porcentaje en masa de carbonato de calcio en la piedra, suponiendo que es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

- 4.80 Es común el uso de antiácidos para aliviar el dolor y promover la curación en el tratamiento de úlceras leves. Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones entre el HCl(ac) del estómago y cada una de las siguientes sustancias empleadas en diversos antiácidos: (a)  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ ; (b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ ; (c)  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ ; (d)  $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{s})$ ; (e)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

- [4.81] Las sales del ion sulfito,  $\text{SO}_3^{2-}$ , reaccionan con ácidos de forma similar a como lo hacen los carbonatos. (a) Prediga la fórmula química y el nombre del ácido débil que se forma cuando el ion sulfito reacciona con ácidos. (b) El ácido que se forma en la parte (a) se descompone para formar agua y un gas insoluble. Prediga la fórmula molecular y el nombre del gas que se desprende. (c) Utilice una referencia como el *Handbook of Chemistry and Physics* para confirmar que la sustancia de la parte (b) es un gas en condiciones de temperatura ambiente normal. (d) Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas de la reacción entre HCl(ac) y (i)  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{ac})$ , (ii)  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ , (iii)  $\text{KHSO}_3(\text{s})$ , (iv)  $\text{ZnSO}_3(\text{ac})$ .

- 4.82 La producción comercial de ácido nítrico implica las reacciones químicas siguientes:



(a) ¿Cuáles de estas reacciones son reacciones redox? (b) En cada reacción redox, identifique el elemento que se oxida y el elemento que se reduce.

- 4.83 Utilice la tabla 4.5 para predecir cuáles de los iones siguientes se pueden reducir a su forma metálica mediante una reacción con zinc: (a)  $\text{Na}^+(\text{ac})$ ; (b)  $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$ ; (c)  $\text{Mg}^{2+}(\text{ac})$ ; (d)  $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ ; (e)  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ ; (f)  $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$ . Escriba la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción que ocurra.

- 4.84 El ion titanio(IV),  $\text{Ti}^{4+}$ , se puede reducir a  $\text{Ti}^{3+}$  si se le agrega cuidadosamente zinc metálico. (a) Escriba la ecuación iónica neta para este proceso. (b) ¿Sería apropiado usar esta reacción como justificación para incluir el titanio en la serie de actividad de la tabla 4.5? ¿Por qué sí o por qué no?

- [4.85] El metal lantano forma cationes con carga 3+. Considere las observaciones siguientes relativas a la química del lantano: cuando lantano metálico se expone al aire, se forma un sólido blanco (compuesto A) que contiene lantano y otro elemento. Cuando lantano metálico se coloca en agua, se observan burbujas de gas y se forma un sólido blanco distinto (compuesto B). Tanto A como B se disuelven en ácido clorhídrico para producir una disolución transparente. Si se evapora la disolución obtenida a partir ya sea de A o de B, queda un sólido blanco soluble (compuesto C). Si el compuesto C se disuelve en agua y se le agrega ácido sulfúrico, se forma un precipitado blanco (compuesto D). (a) Proponga identidades para las sustancias A, B, C y D. (b) Escriba ecuaciones iónicas netas para todas las reacciones descritas. (c) Con base en las observaciones anteriores, ¿qué puede decirse acerca de la posición del lantano en la serie de actividad (Tabla 4.5)?
- 4.86 Se mezclan 25.0 mL de KBr 1.00 M y 75.0 mL de KBr 0.800 M. Después, la disolución se calienta para evaporar agua hasta que el volumen total es de 50.0 mL. ¿Qué molaridad tiene KBr en la disolución final?

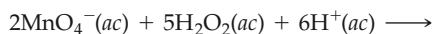
- 4.87 Calcule la molaridad de la disolución que se produce mezclando (a) 50.0 mL de NaCl 0.200 M y 75.0 mL de NaCl 0.100 M; (b) 24.5 mL de NaOH 1.50 M y 25.5 mL de NaOH 0.750 M. (Suponga que los volúmenes son aditivos.)
- 4.88 Si se utilizan técnicas analíticas modernas, es posible detectar iones de sodio en concentraciones tan bajas como 50 pg/mL. Expresar este límite de detección en (a) molaridad de Na<sup>+</sup>; (b) iones Na<sup>+</sup> por centímetro cúbico.
- 4.89 El agua dura contiene iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup>, que interfieren la acción del jabón y dejan un recubrimiento insoluble en el interior de los recipientes y tuberías cuando el agua se calienta. Los ablandadores de agua sustituyen estos iones por Na<sup>+</sup>. Si 1.0 × 10<sup>3</sup> L de agua dura contiene Ca<sup>2+</sup> 0.010 M y Mg<sup>2+</sup> 0.0050 M, ¿cuántos moles de Na<sup>+</sup> se requieren para sustituir estos iones?
- 4.90 El ácido tartárico, H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, tiene dos hidrógenos ácidos. Este ácido suele estar presente en vinos y se precipita de la disolución conforme el vino envejece. Una disolución que contiene una concentración desconocida del ácido se titula con NaOH. Se requieren 22.62 mL de disolución 0.2000 M de NaOH para titular ambos protones ácidos

## Ejercicios integradores

- 4.93 Calcule el número de iones de sodio que hay en 1.00 mL de una disolución 0.0100 M de fosfato de sodio.
- 4.94 (a) En una titulación, se requiere 15.0 mL de hidróxido de sodio 0.1008 M para neutralizar una muestra de 0.2053 g de un ácido orgánico. Calcule la masa molar del ácido si éste es monoprótico. (b) Un análisis elemental de la sustancia indica que contiene 5.89% de H, 70.6% de C y 23.5% en masa de O. Determine su fórmula molecular.
- 4.95 Una muestra de 6.977 g de una mezcla se analizó en busca de ion bario. Para ello, se agregó ácido sulfúrico en exceso a una disolución acuosa de la muestra. La reacción resultante produjo un precipitado de sulfato de bario, que se recuperó por filtración, se lavó, secó y pesó. Si se obtuvo 0.4123 g de sulfato de bario, determine el porcentaje en masa de bario en la muestra.
- 4.96 Un camión tanque que llevaba 5.0 × 10<sup>3</sup> kg de disolución concentrada de ácido sulfúrico se vuelca y derrama la carga. Si el ácido sulfúrico tiene 95.0% en masa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y tiene una densidad de 1.84 g/mL, ¿cuántos kilogramos de carbonato de sodio se requerirán para neutralizarlo?
- 4.97 Se añade una muestra de 5.53 g de Mg(OH)<sub>2</sub> a 25.0 mL de HNO<sub>3</sub> 0.200 M. (a) Escriba la ecuación química de la reacción que se produce. (b) ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? (c) ¿Cuántos moles de Mg(OH)<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> y Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> están presentes al término de la reacción?
- 4.98 Una muestra de 1.50 g de nitrato de plomo(II) se mezcla con 125 mL de una disolución 0.100 M de sulfato de sodio. (a) Escriba la ecuación química de la reacción que ocurre. (b) ¿Cuál es el reactivo limitante de la reacción? (c) Dé las concentraciones de todos los iones que permanecen en disolución al término de la reacción.
- 4.99 Una mezcla contiene 89.0% de NaCl, 1.5% de MgCl<sub>2</sub> y 8.5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en masa. ¿Qué molaridad tienen los iones Cl<sup>-</sup> en una disolución que se forma disolviendo 7.50 g de la mezcla en suficiente agua para tener 500.0 mL de disolución?
- 4.100 La concentración media de ion bromuro en el agua de mar es de 65 mg por kg de agua. Calcule la molaridad del ion bromuro si la densidad del agua de mar es de 1.025 g/mL.

en 40.00 mL de la disolución de ácido tartárico. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de neutralización y calcule la molaridad de la disolución de ácido tartárico.

- 4.91 La concentración de peróxido de hidrógeno en una disolución se determina titulando una muestra de 10.0 mL de la disolución con ion permanganato.



Si se requieren 13.5 mL de disolución 0.109 M de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> para llegar al punto de equivalencia, ¿qué molaridad tiene la disolución de peróxido de hidrógeno?

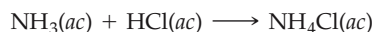
- 4.92 Una muestra sólida de Zn(OH)<sub>2</sub> se agrega a 0.400 L de una disolución 0.500 M de HBr. La disolución que queda todavía es ácida, y a continuación se titula con una disolución 0.500 M de NaOH. Se alcanza el punto de equivalencia después de agregarse 98.5 mL de la disolución de NaOH. ¿Qué masa de Zn(OH)<sub>2</sub> se agregó a la disolución de HBr?

- 4.101 Se determinó el porcentaje en masa de ion cloruro en una muestra de 25.00 mL de agua de mar titulando la muestra con nitrato de plata para precipitar el cloruro de plata. Se requirieron 42.58 mL de disolución 0.2997 M de nitrato de plata para llegar al punto de equivalencia en la titulación. Determine el porcentaje en masa de ion cloruro en el agua si su densidad es de 1.025 g/mL.

- 4.102 El arsénico de una muestra de 1.22 g de un plaguicida se convirtió en AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> mediante un tratamiento químico apropiado. A continuación, se tituló este ion utilizando Ag<sup>+</sup> para precipitar Ag<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. (a) ¿Qué estado de oxidación tiene As en AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>? (b) Dé el nombre de Ag<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> por analogía con el compuesto correspondiente que contiene fósforo en vez de arsénico. (c) Si se requirió 25.0 mL de Ag<sup>+</sup> 0.102 M para llegar al punto de equivalencia en esta titulación, calcule el porcentaje en masa de arsénico en el plaguicida.

- 4.103 Una tableta de 500 mg de un antiácido que contiene Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> y un "aglutinante" inerte se disolvió en 50.0 mL de HCl 0.500 M. La neutralización de la disolución así producida, que era ácida, requirió 30.9 mL de NaOH 0.255 M. (a) Calcule el número de moles de iones OH<sup>-</sup> en la tableta. (b) Si la tableta contiene 5.0% de aglutinante, ¿cuántos miligramos de Mg(OH)<sub>2</sub> y cuántos de Al(OH)<sub>3</sub> contiene la tableta?

- 4.104 Los reglamentos federales de Estados Unidos establecen un límite superior de 50 partes por millón (ppm) de NH<sub>3</sub> en el aire de un entorno de trabajo (esto es, 50 moléculas de NH<sub>3</sub>(g) por cada millón de moléculas del aire). Se extrajo aire de una planta manufacturera o de una fábrica y se le hizo pasar por una disolución que contenía 1.00 × 10<sup>2</sup> mL de HCl 0.0105 M. El NH<sub>3</sub> reacciona con HCl como sigue:



Después de extraer aire a través de la disolución de ácido durante 10.0 min a razón de 10.0 L/min, se tituló el ácido. Se requirió 13.1 mL de NaOH 0.0588 M para neutralizar el ácido restante. (a) ¿Cuántos gramos de NH<sub>3</sub> se introdujeron en la disolución de ácido? (b) ¿Cuántas ppm de NH<sub>3</sub> había en el aire? (El aire tiene una densidad de 1.20 g/L y una masa molar media de 29.0 g/mol en las condiciones del experimento.) (c) ¿El fabricante está cumpliendo con los reglamentos?



## Ejercicios con el CD-ROM

- 4.105** El vídeo **Electrólitos y no electrólitos (Electrolytes and Non-Electrolytes, eCapítulo 4.1)** y los vídeos **Ácidos acuosos y Bases acuosas (Aqueous Acids and Aqueous Bases, eCapítulo 4.3)** ilustran el comportamiento de diversas sustancias en disolución acuosa. Para cada una de las siete sustancias mencionadas en los vídeos, escriba la ecuación química que corresponde a su disolución en agua. (La fórmula química del azúcar es  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .) Si resulta apropiado, use la notación de flecha doble.
- 4.106** En el vídeo **Electrólitos fuertes y débiles (Strong and Weak Electrolytes, eCapítulo 4.1)**, la bombilla produce una luz intensa cuando el vaso contiene ácido clorhídrico acuoso, pero una luz relativamente tenue cuando el vaso contiene ácido acético acuoso. **(a)** Para cada uno de los compuestos del ejercicio 4.3, ¿cabría esperar que una disolución acuosa encienda la bombilla? Si lo hace, ¿qué intensidad tendría la luz? **(b)** Considere el uso de soluciones acuosas de cada uno de los compuestos siguientes en el aparato que se muestra en la demostración. Para cada compuesto, indique si esperaría que la bombilla brille con luz intensa o tenue, o que no se encienda:  $H_2CO_3$ ;  $C_2H_5OH$ ;  $NH_4Cl$ ;  $CaF_2$ ; y  $HF$ .
- 4.107** **(a)** Use las reglas de solubilidad para predecir qué precipitado, si acaso, se forma como resultado de cada combinación. (i)  $Na_2CO_3(ac)$  y  $Fe(NO_3)_2(ac)$ ; (ii)  $NH_4NO_3(ac)$  y  $K_2SO_4(ac)$ ; (iii)  $AlBr_3(ac)$  y  $Fe_2(SO_4)_3(ac)$ ; (iv)  $H_2SO_4(ac)$  y  $Pb(NO_3)_2(ac)$ ; (v)  $Na_2S(ac)$  y  $(NH_4)_2SO_4(ac)$ . Use la actividad **Compuestos iónicos (Ionic Compounds, eCapítulo 2.8)** para verificar sus respuestas. **(b)** Para cada combinación que produce un precipitado, escriba una ecuación iónica neta balanceada. **(c)** Cuando se combinan  $NH_4Cl(ac)$  y  $Pb(NO_3)_2(ac)$ , se forma un precipitado. ¿Qué iones están presentes en la disolución en concentración apreciable después de la precipitación? Explique.
- 4.108** En el vídeo **Química redox del estaño y el zinc (Redox Chemistry of Tin and Zinc, eCapítulo 4.4)**, el zinc se oxida con una disolución que contiene iones de estaño. **(a)** Escriba la ecuación correspondiente a esta reacción redox. **(b)** Además de la reacción entre zinc metálico y iones de estaño, se efectúa otro proceso. Escriba la ecuación iónica neta que corresponde a ese proceso. (Consulte el Ejercicio 4.44.)
- 4.109** Después de ver el vídeo **Formación de una disolución a partir de un sólido (Solution Formation from a Solid, eCapítulo 4.5)**, conteste las preguntas siguientes: **(a)** Si no tomamos en cuenta la masa del papel para pesar, ¿cómo diferirá nuestro cálculo de la concentración real de la disolución? **(b)** Describa el proceso de preparar una solución acuosa de concentración conocida a partir de un sólido. **(c)** ¿Por qué es necesario hacer la disolución de la forma que se describe en el vídeo, en vez de llenar el matraz hasta la marca con agua y luego añadir el soluto? **(d)** Describa cómo prepararía la solución de la parte (a) a partir de la disolución stock concentrada del vídeo **Formación de disoluciones por dilución (Solution Formation by Dilution, eCapítulo 4.5)**.
- 4.110** Use la simulación **Titulación (Titration, eCapítulo 4.6)** para determinar la concentración de un ácido desconocido añadiendo  $NaOH$   $0.40 M$  en incrementos de  $1.0 mL$ . Repita la titulación añadiendo incrementos de  $0.10 mL$  de base cerca del punto final. Repita otra vez la titulación, añadiendo incrementos de  $0.05 mL$  de base cerca del punto final. Si el ácido es lo bastante diluido, repita la titulación otras tres veces empleando  $NaOH$   $0.10 M$  en incrementos de  $1.0 mL$ ,  $0.50 mL$  y  $0.05 mL$ . **(a)** Tabule las concentraciones de ácido calculadas a partir de sus datos de titulación. ¿Son iguales todos los valores? Si no, ¿por qué no? **(b)** ¿Cuál valor considera más preciso y por qué?
- 4.112** **(a)** ¿Cuál es la concentración máxima de ácido monoprótico que podría titularse en la simulación **Titulación (Titration, eCapítulo 4.6)** empleando  $NaOH$   $0.05 M$ ? **(b)** ¿Cuál es la concentración máxima de un ácido diprótico que podría titularse en esa simulación empleando base  $0.10 M$ ? **(c)** Todos los indicadores ácido-base con que se cuenta en la simulación cambian de color dentro de un intervalo de pH de  $\sim 4$  a  $10.5$ . ¿Qué efecto tendría el uso de un indicador como el púrpura de metacresol sobre el valor, determinado experimentalmente, de la concentración de un ácido desconocido? (El púrpura de metacresol cambia de color dentro del intervalo de pH de  $\sim 1.2$  a  $2.8$ .)

# Capítulo 5

## Termoquímica

Las plantas utilizan la energía solar para efectuar la fotosíntesis de carbohidratos, que proporcionan la energía necesaria para el crecimiento vegetal. Entre las moléculas que las plantas producen está el etileno.



- 5.1 La naturaleza de la energía
- 5.2 Primera ley de la termodinámica
- 5.3 Entalpía
- 5.4 Entalpías de reacción
- 5.5 Calorimetría
- 5.6 Ley de Hess
- 5.7 Entalpías de formación
- 5.8 Alimentos y combustibles

**LA SOCIEDAD MODERNA DEPENDE** de la energía para su existencia. Cualquier síntoma de escasez de energía —como apagones programados, escasez de gasolina o encarecimiento del gas natural— basta para sacudir la confianza de la gente y perturbar los mercados.

La energía tiene que ver mucho con la química. Casi toda la energía de que dependemos se obtiene de reacciones químicas, como la quema de combustibles fósiles, las reacciones químicas dentro de las baterías o la formación de biomasa por fotosíntesis. Piense en algunos de los procesos químicos que observamos en un día ordinario: comemos alimentos a fin de producir la energía necesaria para mantener nuestras funciones biológicas. Quemamos combustibles fósiles (hulla, petróleo, gas natural) con objeto de producir la energía eléctrica que abastece nuestros hogares y oficinas y nos lleva de un lugar a otro en auto, avión o tren. Escuchamos música en reproductores MP3 a baterías.

La relación entre cambio químico y energía se manifiesta de varias maneras. Las reacciones químicas en que intervienen alimentos o combustibles liberan energía. En cambio, la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, ilustrada en la figura 1.7, requiere un aporte de energía eléctrica. Asimismo, el proceso químico que llamamos fotosíntesis y que se efectúa en las hojas de las plantas, convierte una forma de energía, la energía radiante del Sol, en energía química. Los procesos químicos pueden hacer algo más que simplemente generar calor; pueden efectuar trabajo, como dar vuelta al motor de arranque de un auto, impulsar un taladro, etc. Lo que nos dice todo esto es que en los cambios químicos generalmente interviene la energía.

Si queremos entender bien la química, tendremos que entender también los cambios de energía que acompañan a los cambios químicos.

El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce como **termodinámica** (del griego *thérme*, “calor” y *dy’namis*, “potencia”). Este campo de estudio se inició durante la Revolución Industrial cuando se estudiaron las relaciones entre calor, trabajo y el contenido energético de los combustibles, en un esfuerzo por obtener el máximo de rendimiento de las máquinas de vapor. Hoy en día, la termodinámica tiene una importancia enorme en todas las áreas de la ciencia y la ingeniería, como veremos en todo este texto. En los dos últimos capítulos hemos examinado las reacciones químicas y su estequiometría. En este capítulo estudiaremos las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía en que interviene el calor. Este aspecto de la termodinámica se denomina **termoquímica**. Estudiaremos a fondo otros conceptos de la termodinámica en el capítulo 19.

## ► Lo que veremos ◀

- Analizaremos la naturaleza de la *energía* y las formas que adopta, principalmente la *energía cinética*, la *energía potencial*, la energía térmica y la energía química.
- En el sistema SI, la unidad de energía es el *joule*, pero es común usar otra unidad más vieja y conocida, la caloría.
- La energía se puede convertir de una forma a otra, aunque ello debe sujetarse a ciertas limitaciones y reglas. La energía puede servir para efectuar *trabajo*.
- Estudiaremos la *primera ley de la termodinámica*: la energía no se crea ni se destruye. La energía se puede transformar de una forma a otra, o pasar de una parte de la materia a otra, pero la energía total del universo no cambia.
- Para explorar los cambios de energía, nos concentraremos en una parte específica del universo, que llamaremos *sistema*. Todo lo demás es el *entorno*. El sistema posee cierta cantidad de energía que podemos expresar como *energía interna*,  $E$ . Decimos que  $E$  es una *función de estado* porque su valor sólo depende del estado del sistema ahora, no de cómo llegó a ese estado.
- Una función de estado afín, —la *entalpía*,  $H$ — es útil porque el cambio de entalpía,  $\Delta H$ , mide la cantidad de energía térmica que un sistema gana o pierde en un proceso.
- También consideraremos la forma de medir cambios de calor en los procesos químicos (*calorimetría*), cómo establecer valores estándar para los cambios de entalpía en las reacciones químicas y cómo usarlos para calcular valores de  $\Delta H$  para reacciones que no podemos estudiar experimentalmente.
- Examinaremos los alimentos y combustibles como fuentes de energía y comentaremos algunos problemas sociales y de salud relacionados con esos temas.





(a)



(b)

▲ **Figura 5.1** Podemos usar energía para realizar dos tipos básicos de tareas. (a) El trabajo es energía empleada para mover un objeto que posee masa. (b) El calor es energía empleada para aumentar la temperatura de un objeto.

## 5.1 La naturaleza de la energía

Nuestro tratamiento de la termodinámica se basará en los conceptos de *energía*, *trabajo* y *calor*. Aunque estos términos nos son muy conocidos (Figura 5.1 ◀), necesitaremos definiciones precisas para nuestro análisis. En particular, tendremos que examinar las formas en que la materia puede poseer energía y cómo esa energía se puede transferir de una porción de materia a otra.

### Energía cinética y energía potencial

Los objetos, sean pelotas de tenis o moléculas, pueden poseer **energía cinética**, la energía de movimiento. La magnitud de la energía cinética,  $E_k$ , de un objeto depende de su masa,  $m$ , y de su velocidad,  $v$ :

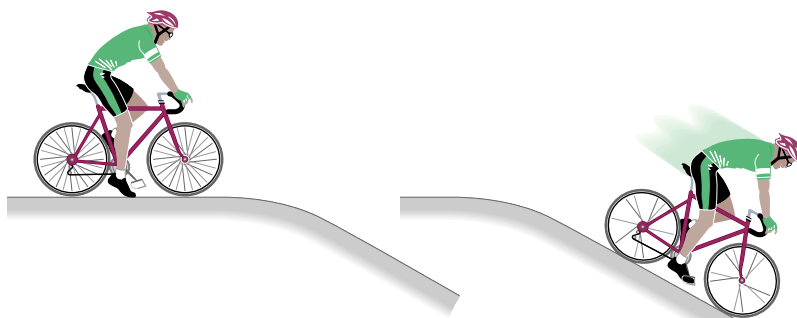
$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad [5.1]$$

La ecuación 5.1 nos dice que la energía cinética aumenta al incrementarse la rapidez del objeto. Por ejemplo, un automóvil que se mueve a 50 millas por hora (mph) tiene mayor energía cinética que cuando se mueve a 40 mph. Además, para una velocidad dada, la energía cinética aumenta al incrementarse la masa. Así, una camioneta grande que viaja a 55 mph tiene mayor energía cinética que un sedán pequeño que viaja a la misma velocidad, porque la camioneta tiene mayor masa que el sedán. Los átomos y moléculas tienen masa y están en movimiento; por tanto, poseen energía cinética, aunque no sea tan evidente para nosotros como la energía cinética de objetos más grandes.

Los objetos también pueden tener otra forma de energía, llamada **energía potencial**, en virtud de su *posición* relativa con otros objetos. La energía potencial se manifiesta cuando una fuerza actúa sobre un objeto. La fuerza más familiar de este tipo es la gravedad. Pensemos en un ciclista parado en la cima de una colina, como se ilustra en la figura 5.2 ▼. La gravedad actúa sobre él y la bicicleta, ejerciendo una fuerza dirigida hacia el centro de la Tierra. En la cima de la montaña, el ciclista y la bicicleta poseen cierta energía potencial en virtud de su elevación. Su energía potencial está dada por la expresión  $mgh$ , donde  $m$  es la masa del objeto en cuestión (en este caso el ciclista y la bicicleta),  $h$  es la altura del objeto relativa a alguna altura de referencia y  $g$  es la constante gravitacional,  $9.8 \text{ m/s}^2$ . Una vez que comience a moverse, sin tener que efectuar ningún esfuerzo adicional, el ciclista adquirirá velocidad al rodar cuesta abajo. Su energía potencial disminuye a medida que el ciclista baja, pero la energía no desaparece: se convierte en otras formas de energía, principalmente en energía cinética, la energía de movimiento. Además, hay fricción entre las ruedas de la bicicleta y el pavimento, y fricción del aire, las cuales generan cierta cantidad de calor. Este ejemplo ilustra que las formas de energía son interconvertibles. Ya hablaremos más acerca de las interconversiones de energía y la naturaleza del calor.

La gravedad es un tipo de fuerza importante para los objetos grandes, como el ciclista y la Tierra. Sin embargo, la química se ocupa principalmente de objetos

► **Figura 5.2** Un ciclista en la cima de una colina (izq.) tiene energía potencial elevada. Su energía potencial relativa a la base de la colina es  $mgh$ , donde  $m$  es la masa del ciclista y la bicicleta,  $h$  es su altura relativa a la base de la colina y  $g$  es la constante gravitacional,  $9.8 \text{ m/s}^2$ . Al rodar cuesta abajo (der.), la energía potencial del ciclista se convierte en energía cinética, de modo que la energía potencial es menor en la base de la colina que en la cima.



extremadamente pequeños —átomos y moléculas— y las fuerzas gravitacionales desempeñan un papel insignificante en la forma en que interactúan esos objetos microscópicos. Son más importantes las fuerzas que surgen de las cargas eléctricas. Una de las formas más importantes de energía potencial, para nuestros fines, es la *energía electrostática*, que surge de las interacciones entre partículas cargadas. La energía potencial electrostática,  $E_{el}$ , es proporcional a las cargas eléctricas,  $Q_1$  y  $Q_2$ , de los dos objetos que interactúan, e inversamente proporcional a la distancia que los separa:

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [5.2]$$

Aquí,  $\kappa$  no es más que una constante de proporcionalidad que vale  $8.99 \times 10^9$  J-m/C<sup>2</sup>. [C es el coulomb, una unidad de carga eléctrica.  $\infty$  (Sección 2.2)] Si  $Q_1$  y  $Q_2$  tienen el mismo signo (por ejemplo, si ambas son positivas), las dos cargas se repelen y  $E_{el}$  es positiva. Cuando tienen carga opuesta, se atraen y  $E_{el}$  es negativa. Más adelante veremos que las energías más estables se representan con valores más bajos o negativos, mientras que las menos estables (de repulsión) se representan con valores más altos o positivos. Al manejar objetos a nivel molecular, las cargas eléctricas  $Q_1$  y  $Q_2$  suelen ser del mismo orden de magnitud que la carga del electrón ( $1.60 \times 10^{-19}$  C).

Uno de nuestros objetivos en química es relacionar los cambios de energía que observamos en el mundo macroscópico con la energía cinética o potencial de las sustancias en el nivel atómico o molecular. Muchas sustancias, como los combustibles, liberan energía cuando reaccionan. Esta *energía química* tiene su origen en la energía potencial almacenada en las organizaciones de átomos de la sustancia. Asimismo, veremos que la energía que posee una sustancia por su temperatura (su *energía térmica*) está asociada a la energía cinética de las moléculas de la sustancia. Pronto hablaremos de la transferencia de energía química y térmica, de una sustancia que reacciona hacia el entorno que la rodea, pero primero repasemos las unidades que se usan para medir energía.

## Unidades de energía

La unidad SI para la energía es el **joule**, J (se pronuncia “yul”), en honor de James Prescott Joule (1818-1889), un científico británico que investigó el trabajo y el calor;  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ . Una masa de 2 kg que se mueve a una velocidad de 1 m/s posee una energía cinética de 1 J:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(2 \text{ kg})(1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$$

Un joule no es una cantidad grande de energía, y con frecuencia usaremos *kilojoules* (kJ) al hablar de la energía asociada a las reacciones químicas.

Tradicionalmente, los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas se han expresado en calorías, una unidad no SI que todavía se usa ampliamente en química, biología y bioquímica. Una **caloría** (cal) se definió originalmente como la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5°C a 15.5°C. Hoy en día, la caloría se define en términos del joule:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J (exactamente)}$$

Una unidad de energía relacionada que se emplea en nutrición es la *Caloría* nutricional (tome nota de la mayúscula):  $1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal}$ .

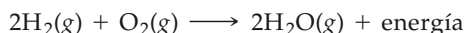
## Sistemas y entornos

Cuando usamos la termodinámica para analizar cambios de energía, concentramos nuestra atención en una parte limitada y bien definida del universo. La porción que separamos para estudiarla se llama **sistema**; todo lo demás se denomina **entorno**. Cuando estudiamos el cambio de energía que acompaña a una reacción química en el laboratorio, las sustancias químicas generalmente constituyen el sistema. El recipiente y todo lo que está más allá se considera el entorno. Los sistemas más fáciles de estudiar son los *sistemas cerrados*. Un sistema cerrado puede intercambiar energía



▲ **Figura 5.3** Hidrógeno y oxígeno gaseosos en un cilindro. Si sólo nos interesan las propiedades de los gases, éstos son el sistema y el cilindro y el pistón forman parte del entorno.

pero no materia con su entorno. Por ejemplo, consideremos una mezcla de hidrógeno gaseoso,  $H_2$ , y oxígeno gaseoso,  $O_2$ , en un cilindro, como se ilustra en la figura 5.3 ◀. El sistema en este caso es sólo el hidrógeno y el oxígeno; el cilindro, el pistón y todo lo que está más allá (incluidos nosotros) son el entorno. Si el oxígeno y el hidrógeno reaccionan para formar agua, se libera energía:



Aunque la forma química de los átomos de oxígeno e hidrógeno en el sistema se altera por esta reacción, el sistema no ha perdido ni ganado masa; no intercambia materia con su entorno. Lo que sí intercambia con su entorno es energía en forma de *calor* y *trabajo*. Éstas son cantidades que podemos medir y de las que hablaremos ahora.

### Transferencia de energía: trabajo y calor

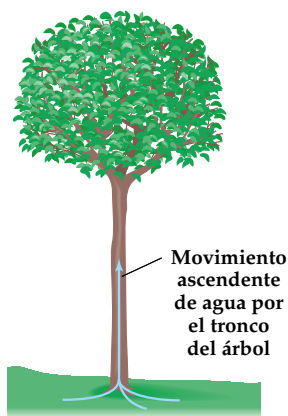
La figura 5.1 ilustra dos de las formas en que solemos experimentar cambios de energía en la vida cotidiana. En la figura 5.1(a), se transfiere energía de la raqueta de tenis a la pelota, alterando la dirección y la rapidez del movimiento de la pelota. En la figura 5.1(b), se transfiere energía en forma de calor. Por tanto, hay dos formas generales de transferir energía: haciendo que un objeto se mueva contra una fuerza o causando un cambio de temperatura.

Una **fuerza** es cualquier empuje o tracción que se ejerce sobre un objeto. Como vimos en la figura 5.2, la fuerza de la gravedad “tira de” una bicicleta para hacer que baje de la cima de una colina a la base. La fuerza electrostática “tira de” cargas distintas para juntarlas o “empuja” cargas iguales para separarlas. La energía que se usa para hacer que un objeto se mueva contra una fuerza se denomina **trabajo**. El trabajo,  $w$ , que efectuamos al mover objetos contra una fuerza es igual al producto de la fuerza,  $F$ , y la distancia,  $d$ , que el objeto se mueve:

$$w = F \times d \quad [5.3]$$

Así, efectuamos trabajo cuando levantamos un objeto contra la fuerza de la gravedad o cuando juntamos dos cargas del mismo signo. Si definimos el objeto como el sistema, entonces nosotros —como parte del entorno— estamos efectuando trabajo sobre ese sistema: le estamos transfiriendo energía.

La otra forma de transferir energía es como calor. El **calor** es la energía que se transfiere de un objeto más caliente a uno más frío. Una reacción de combustión, como la quema de gas natural que se ilustra en la figura 5.1(b), libera en forma de calor la energía química almacenada en las moléculas del combustible. ∞ (Sección 3.2) El calor eleva la temperatura de los objetos circundantes. Si definimos como el sistema la reacción que se está efectuando, y todo lo demás como el entorno, se está transfiriendo energía en forma de calor del sistema al entorno.



▲ **Figura 5.4** Flujo de agua desde el nivel del suelo hasta las partes altas del árbol.

#### EJERCICIO TIPO 5.1

En la figura 5.4 ◀ se ilustra el movimiento de agua del suelo, a través del tronco, hasta las ramas superiores de un árbol. Esto es un importante proceso biológico. (a) ¿Qué parte del sistema, si acaso, sufre un cambio de energía potencial? (b) ¿Se efectúa trabajo en el proceso?

#### Solución

**Análisis:** El objetivo aquí es asociar desplazamientos de materia con cambios de energía potencial y la realización de trabajo.

**Estrategia:** Necesitamos identificar las partes de la figura 5.4 que cambian de lugar o que al parecer han hecho que cambie la energía de alguna otra parte. Después, debemos preguntarnos si el cambio de lugar implica un cambio de energía potencial. Por último, ¿ese cambio de energía potencial implica que se efectuó trabajo?

**Resolución:** (a) El agua cambia de lugar al pasar del suelo a las ramas altas del árbol. Se ha movido hacia arriba, contra la fuerza de la gravedad. Esto implica que ha cambiado la energía potencial del agua.

(b) Recordemos que trabajo es el movimiento de una masa a lo largo de una distancia, contra una fuerza opositora. Al levantar el agua freática a sus ramas superiores, la planta efectúa trabajo, como lo efectuaríamos nosotros si levantáramos una cantidad equivalente de agua en un recipiente desde el suelo hasta cierta altura. La forma en que la planta efectúa este trabajo es un tema interesante por derecho propio.

**Comprobación:** Hemos identificado un cambio positivo en la energía potencial del agua, efectuándose trabajo sobre el agua, lo cual es la relación correcta.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Qué de lo siguiente implica un mayor cambio de energía potencial? (a) Un objeto de 50 kg se deja caer hasta el suelo desde una altura de 8 m. (b) Un objeto de 20 kg se levanta del suelo hasta una altura de 20 m.

**Respuestas:** La magnitud del cambio de energía potencial es el mismo en ambos casos,  $mg\Delta h$ .\* Sin embargo, el signo del cambio es negativo en (a), positivo en (b).

Ahora podemos dar una definición más precisa de energía: **Energía es la capacidad para realizar trabajo o transferir calor.** Terminaremos esta sección con otro ejemplo que ilustra algunos de los conceptos de energía que hemos visto hasta ahora. Consideremos una bola de arcilla para modelado, la cual definiremos como el sistema. Si levantamos la bola hasta la parte superior de una pared, como se muestra en la figura 5.5(a) ►, estaremos efectuando trabajo contra la fuerza de la gravedad. La energía que transferimos a la bola al efectuar trabajo sobre ella aumenta su energía potencial, porque ahora la bola está a mayor altura. Si ahora la bola se cae de la pared, como en la figura 5.5(b), su velocidad hacia abajo aumentará conforme su energía potencial se convierte en energía cinética. Cuando la bola choca con el suelo [Figura 5.5(b)], dejará de moverse y su energía cinética se reducirá a cero. Parte de la energía cinética se invierte en realizar trabajo para aplastar la bola; el resto se disipa al entorno como calor durante el choque. En la Sección 5.2 nos concentraremos en la “contabilidad” de las diversas transferencias de energía entre el sistema y el entorno en forma de trabajo y calor.

### EJERCICIO TIPO 5.2

Un jugador levanta una bola de boliche de 5.4 kg desde el suelo hasta una altura de 1.6 m y luego la deja caer al suelo. (a) ¿Qué sucede con la energía potencial de la bola al ser levantada? (b) ¿Qué cantidad de trabajo, en J, se realiza para levantar la bola? (c) Cuando se suelta la bola, adquiere energía cinética. Si suponemos que todo el trabajo de la parte (b) se convierte en energía cinética en el punto de impacto con el suelo, ¿qué velocidad tiene la bola en ese punto? (Nota: La fuerza debida a la gravedad es  $F = m \times g$ , donde  $m$  es la masa del objeto y  $g$  es la constante gravitacional,  $9.8 \text{ m/s}^2$ .)

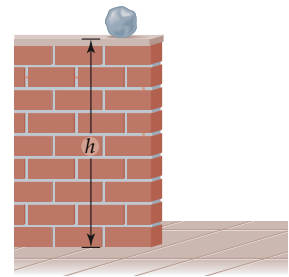
#### Solución

**Análisis:** Necesitamos relacionar la energía potencial de la bola de boliche con su posición relativa al suelo. Luego tendremos que establecer la relación entre el trabajo y el cambio de energía potencial de la bola. Por último, necesitaremos relacionar el cambio de energía potencial cuando se suelta la bola con la energía cinética que ésta adquiere.

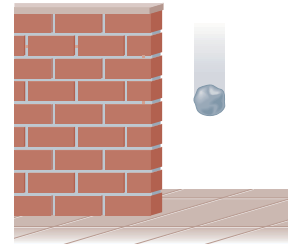
**Estrategia:** Podemos calcular el trabajo efectuado al levantar la bola utilizando la relación  $w = F \times d$ . Usaremos la ecuación 5.1 para calcular la energía cinética de la bola en el momento del impacto, y de ahí la velocidad  $v$ .

**Resolución:** (a) Dado que la bola se levanta sobre el suelo, su energía potencial aumenta. Hay más energía almacenada en la bola a una mayor altura que a una altura menor. (b) La bola tiene una masa de 5.4 kg y se levanta una distancia de 1.6 m. Para calcular el trabajo efectuado al levantar la bola, usamos la ecuación 5.3 y  $F = m \times g$  para la fuerza debida a la gravedad:

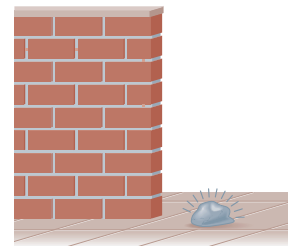
$$w = F \times d = m \times g \times d = (5.4 \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2)(1.6 \text{ m}) = 85 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = 85 \text{ J}$$



(a)



(b)



(c)

► **Figura 5.5** Podemos usar una bola de arcilla para ilustrar las interconversiones de energía. (a) En la parte superior de la pared la bola tiene energía potencial debido a la gravedad. (b) Al caer la bola, su energía potencial se convierte en energía cinética. (c) Cuando la bola choca con el suelo, parte de la energía cinética se utiliza para realizar trabajo y aplastar la bola; el resto se libera como calor.

\* El símbolo  $\Delta$  se usa comúnmente para denotar *cambio*. Por ejemplo, un cambio de altura puede representarse con  $\Delta h$ .

Por tanto, el jugador efectuó 85 J de trabajo para levantar la bola a una altura de 1.6 m. (c) Cuando se deja caer la bola, su energía potencial se convierte en energía cinética. En el punto de impacto, debemos suponer que la energía cinética es igual al trabajo efectuado en la parte (b), 85 J. Por tanto, la velocidad  $v$  en el momento del impacto debe tener un valor tal que

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = 85 \text{ J} = 85 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

Despejamos  $v$  de esta ecuación:

$$v^2 = \left(\frac{2E_k}{m}\right) = \left(\frac{2(85 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2)}{5.4 \text{ kg}}\right) = 31.5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$v = \sqrt{31.5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 5.6 \text{ m/s}$$

**Comprobación:** Se debe efectuar trabajo en la parte (b) para aumentar la energía potencial de la bola, lo cual concuerda con nuestras experiencias. Las unidades son las debidas en los cálculos tanto de la parte (b) como de la (c). El trabajo tiene unidades de J, y la velocidad, de m/s. En la parte (c) llevamos un dígito adicional en el cálculo intermedio que incluye raíz cuadrada, pero en el resultado final se reporta con dos cifras significativas, como debe ser. Una velocidad de 1 m/s es aproximadamente 2 mph, así que la bola tiene una velocidad de más de 10 mph en el momento del impacto.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Qué energía cinética tiene, en J, (a) un átomo de Ar que se mueve a 650 m/s; (b) un mol de átomos de Ar que se mueven a 650 m/s?

**Respuestas:** (a)  $1.4 \times 10^{-20}$  J; (b)  $8.4 \times 10^3$  J

## 5.2 Primera ley de la termodinámica

Ya vimos que la energía potencial de un sistema se puede convertir en energía cinética, y viceversa. También vimos que la energía se puede transferir entre un sistema y su entorno en forma de trabajo y calor. En general, la energía se puede convertir de una forma a otra, y se puede transferir de una parte del universo a otra. Lo que queremos entender es cómo pueden darse esos intercambios de energía como calor o trabajo entre un sistema y su entorno. Partiremos de una de las observaciones más importantes en la ciencia, que la energía no se crea ni se destruye. Esta verdad universal, conocida como **primera ley de la termodinámica**, puede resumirse en una sencilla afirmación: *la energía se conserva*. Cualquier energía perdida por el sistema deberá ser ganada por el entorno, y viceversa. Para poder aplicar esta ley cuantitativamente, necesitamos definir la energía de un sistema en una forma más precisa.

### Energía interna

Usaremos la primera ley de la termodinámica para analizar los cambios de energía de los sistemas químicos. Para ello, deberemos considerar todas las fuentes de energía cinética y potencial del sistema. La **energía interna** de un sistema es la suma de *todas* las energías cinéticas y potenciales de todas sus partes componentes. Para el sistema de la figura 5.3, por ejemplo, la energía interna incluye no sólo los movimientos e interacciones de las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en el espacio, sus rotaciones y vibraciones internas, sino también las energías del núcleo de cada átomo y electrones que las constituyen. Representamos la energía interna con el símbolo  $E$ . En general, no conocemos el valor numérico real de  $E$ . Lo que sí podemos llegar a conocer es  $\Delta E$  (léase “delta E”),\* el cambio de  $E$  que acompaña a un cambio en el sistema.

\* Recuerde que el símbolo  $\Delta$  significa *cambio*.

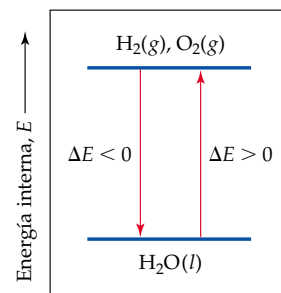
Imaginemos que en un principio tenemos un sistema con una energía interna inicial  $E_{\text{inicial}}$ . Luego, el sistema sufre un cambio, en el cual podría efectuarse trabajo o transferirse calor. Después del cambio, la energía interna del sistema es  $E_{\text{final}}$ . Definimos el *cambio* de energía interna,  $\Delta E$ , como la diferencia entre  $E_{\text{final}}$  y  $E_{\text{inicial}}$ :

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \quad [5.4]$$

No necesitamos conocer los valores reales de  $E_{\text{final}}$  y  $E_{\text{inicial}}$  del sistema. Para aplicar la primera ley de la termodinámica, sólo necesitamos el valor de  $\Delta E$ .

Las cantidades termodinámicas como  $\Delta E$  tienen tres partes: un número y una unidad que juntos dan la magnitud del cambio, y un signo que da la dirección. Hay un  $\Delta E$  *positivo* cuando  $E_{\text{final}} > E_{\text{inicial}}$ , lo que indica que el sistema ganó energía de su entorno. Se obtiene un  $\Delta E$  *negativo* cuando  $E_{\text{final}} < E_{\text{inicial}}$ , lo que indica que el sistema perdió energía a su entorno.

En una reacción química, el estado inicial del sistema se refiere a los reactivos y el estado final se refiere a los productos. Cuando el hidrógeno y el oxígeno forman agua, el sistema pierde energía al entorno en forma de calor; por tanto, el contenido de energía de los productos es menor que el de los reactivos, y  $\Delta E$  para el proceso es negativo. El *diagrama de energía* de la figura 5.6 ► muestra que la energía interna del hidrógeno y el oxígeno es mayor que la del agua.



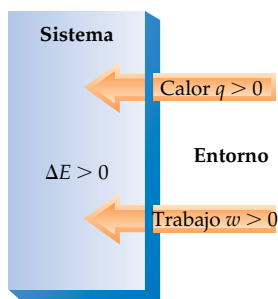
▲ **Figura 5.6** Un sistema formado por  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  tiene mayor energía interna que uno formado por  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . El sistema pierde energía ( $\Delta E < 0$ ) cuando  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  se convierten en  $\text{H}_2\text{O}$ . El sistema gana energía ( $\Delta E > 0$ ) cuando  $\text{H}_2\text{O}$  se descompone en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .

### Relación entre $\Delta E$ y calor y trabajo

Como señalamos en la Sección 5.1, cualquier sistema puede intercambiar energía con su entorno como calor o como trabajo. La energía interna de un sistema cambia de magnitud cuando se agrega calor al sistema o se extrae de él, o cuando se hace trabajo sobre él o éste efectúa trabajo. Podemos utilizar estas ideas para escribir una expresión algebraica muy útil de la primera ley de la termodinámica. Cuando un sistema sufre cualquier cambio químico o físico, el cambio que acompaña en su energía interna,  $\Delta E$ , está dado por el calor agregado al sistema o que se desprende de él,  $q$ , más el trabajo realizado sobre el sistema o por él,  $w$ :

$$\Delta E = q + w \quad [5.5]$$

Nuestra experiencia cotidiana nos dice que, cuando se añade calor a un sistema o se efectúa trabajo sobre él, aumenta su energía interna. Por tanto, cuando se transfiere calor del entorno al sistema,  $q$  tiene un valor positivo. De forma análoga, cuando el entorno efectúa trabajo sobre el sistema,  $w$  tiene un valor positivo (Figura 5.7 ▼). Por otro lado, tanto el calor perdido por el sistema al entorno como el trabajo efectuado por el sistema sobre su entorno tienen valores negativos; es decir, reducen la energía




▼ **Figura 5.7** El calor,  $q$ , absorbido por el sistema y el trabajo,  $w$ , efectuado sobre el sistema son cantidades positivas. Ambas sirven para aumentar la energía interna,  $E$ , del sistema:  $\Delta E = q + w$ .

TABLA 5.1 Convenciones de signos y la relación entre  $q$ ,  $w$  y  $\Delta E$ 

Convención de signo para $q$ :	Signo de $\Delta E = q + w$
$q > 0$ : Se transfiere calor del entorno al sistema	$q > 0$ y $w > 0$ : $\Delta E > 0$
$q < 0$ : Se transfiere calor del sistema al entorno	$q > 0$ y $w < 0$ : El signo de $\Delta E$ depende de las magnitudes de $q$ y $w$
Convención de signo para $w$ :	
$w > 0$ : El entorno efectúa trabajo sobre el sistema	$q < 0$ y $w > 0$ : El signo de $\Delta E$ depende de las magnitudes de $q$ y $w$
$w < 0$ : El sistema efectúa trabajo sobre el entorno	$q < 0$ y $w < 0$ : $\Delta E < 0$

interna del sistema. La relación entre los signos de  $q$  y  $w$  y el signo de  $\Delta E$  se presenta en la tabla 5.1▲.\*

 Ejercicios con el CD-ROM  
Formación de agua  
(Formation of Water)

### EJERCICIO TIPO 5.3

Se encienden los gases hidrógeno y oxígeno en el cilindro como se ilustra en la figura 5.3. Al efectuarse la reacción, el sistema pierde 1150 J de calor al entorno. Además, la reacción hace que el pistón se eleve al expandirse los gases calientes. El gas en expansión efectúa 480 J de trabajo sobre el entorno al empujar contra la atmósfera. Calcule el cambio de energía interna del sistema.

**Solución** Se transfiere calor del sistema al entorno, y el sistema efectúa trabajo sobre el entorno. Por las convenciones de signo para  $q$  y  $w$  (Tabla 5.1), vemos que tanto  $q$  como  $w$  son negativos:  $q = -1150$  J y  $w = -480$  J. Podemos calcular el cambio de energía interna,  $\Delta E$ , utilizando la ecuación 5.5:

$$\Delta E = q + w = (-1150 \text{ J}) + (-480 \text{ J}) = -1630 \text{ J}$$

Vemos que se ha transferido 1630 J de energía del sistema al entorno, una parte en forma de calor y otra en forma de trabajo efectuado sobre el entorno.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

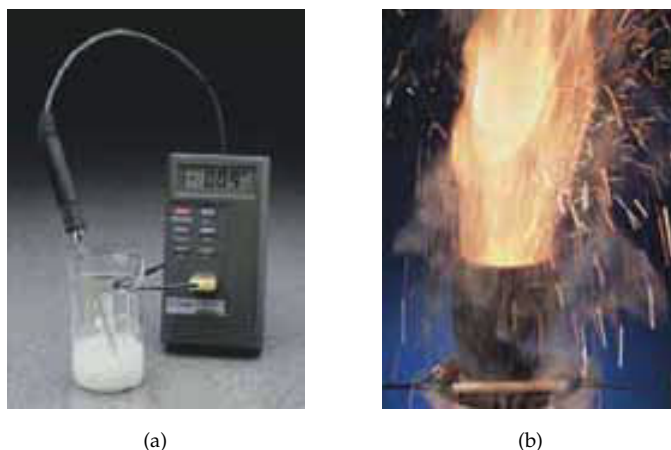
Calcule el cambio de energía interna del sistema en un proceso en el que el sistema absorbe 140 J de calor del entorno y efectúa 85 J de trabajo sobre el entorno.

**Respuesta:** +55 J

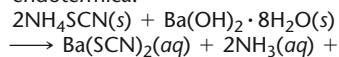
## Procesos endotérmicos y exotérmicos

Cuando se efectúa un proceso en el que el sistema absorbe calor, decimos que el proceso es **endotérmico**. (*Endo-* es un prefijo que significa “adentro”.) Durante un proceso endotérmico, como la fusión de hielo, fluye calor *hacia adentro* del sistema desde su entorno. Si nosotros, como parte del entorno, tocamos un recipiente en el que se está derritiendo hielo, sentimos que está frío porque hay transferencia de calor de nuestra mano al recipiente.

\* La ecuación 5.5 a veces se escribe  $\Delta E = q - w$ . En este caso, el trabajo efectuado por el sistema sobre el entorno se define como positivo. Esta convención se utiliza principalmente en muchas aplicaciones de ingeniería que se concentran en el trabajo realizado por una máquina sobre su entorno.



◀ **Figura 5.8** (a) Si mezclamos tiocianato de amonio e hidróxido de bario octahidratado, a temperatura ambiente, ocurre una reacción endotérmica:



En consecuencia, la temperatura del sistema desciende de cerca de  $20^\circ\text{C}$  a  $-9^\circ\text{C}$ .

(b) La reacción de aluminio en polvo con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (la reacción de termita) es muy exotérmica. La reacción procede vigorosamente para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y hierro fundido:  $2\text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2\text{Fe}(l)$ .

Un proceso en el que el sistema desprende calor se considera como **exotérmico**. (*Exo-* es un prefijo que significa “afuera”.) Durante un proceso exotérmico, como la combustión de la gasolina, fluye calor *hacia afuera* del sistema, hacia el entorno. En la figura 5.8 ▲ se muestran otros dos ejemplos de reacciones químicas, una endotérmica y otra muy exotérmica. Obsérvese que, en el proceso endotérmico de la figura 5.8(a), la temperatura del vaso disminuye. En este caso, el “sistema” son los reactivos químicos. La disolución en la que están disueltos forma parte del entorno. Al formarse los productos, fluye calor desde la disolución, como parte del entorno, hacia los reactivos. Por ello, la temperatura de la disolución baja.



Ejercicios con el CD-ROM  
Reacción de termita  
(Thermite Reaction)

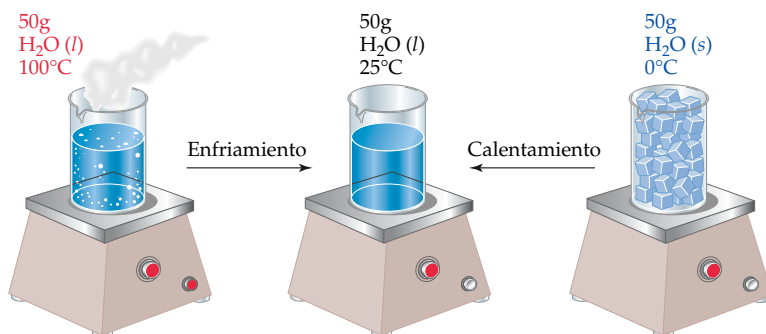


Ejercicios con el CD-ROM  
Disolución de nitrato de amonio  
(Dissolution of Ammonium Nitrate)

## Funciones de estado

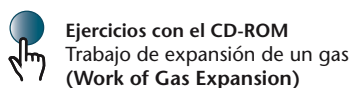
Aunque por lo regular no tenemos forma de conocer con exactitud el valor de la energía interna de un sistema, éste tiene un valor fijo en unas condiciones dadas. Las condiciones que influyen sobre la energía interna incluyen la temperatura y la presión. Además, la energía interna total de un sistema es proporcional a la cantidad total de materia del sistema, porque la energía es una propiedad extensiva. ∞ (Sección 1.3)

Supongamos que definimos nuestro sistema como 50 g de agua a  $25^\circ\text{C}$ , como en la figura 5.9 ▼. Nuestro sistema podría haber llegado a ese estado por enfriamiento de



◀ **Figura 5.9** La energía interna, como función de estado, depende sólo del estado actual del sistema y no del camino por el cual llegó a ese estado. La energía interna de 50 g de agua a  $25^\circ\text{C}$  es la misma, sea que el agua se haya enfriado desde una temperatura más alta a  $25^\circ\text{C}$  o se haya obtenido fundiendo 50 g de hielo y calentando a  $25^\circ\text{C}$ .





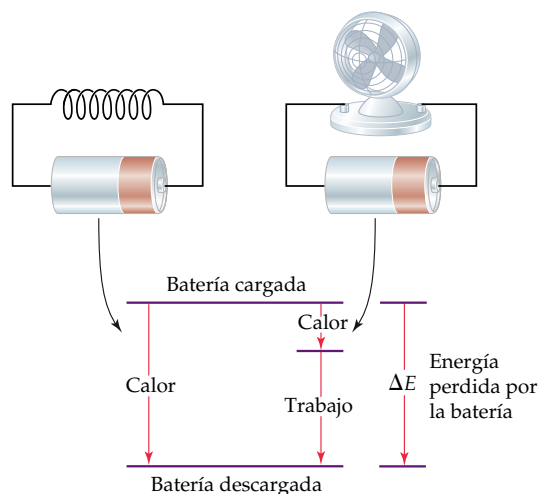
50 g de agua desde 100°C o por la fusión y el subsecuente calentamiento de 50 g de hielo hasta 25°C. La energía interna del agua a 25°C es la misma en ambos casos. La energía interna de un sistema es un ejemplo de **función de estado**, una propiedad de un sistema que se determina especificando su condición, o estado (en términos de temperatura, presión, ubicación, y demás). *El valor de una función de estado no depende de la historia específica de la muestra, sólo de su condición actual.* Puesto que  $E$  es una función de estado,  $\Delta E$  depende sólo de los estados inicial y final del sistema y no de cómo ocurrió el cambio.

Podemos usar una analogía para explicar la diferencia entre las cantidades que son funciones de estado y las que no lo son. Supongamos que usted viaja entre Chicago y Denver. Chicago está a 596 ft sobre el nivel del mar; Denver está 5280 ft sobre el nivel del mar. Sea cual sea la ruta que usted siga, el cambio de altitud será de 4684 ft. La distancia que usted recorra, en cambio, dependerá de su ruta. La altitud es análoga a una función de estado porque el cambio de altitud es independiente del camino seguido. La distancia recorrida no es una función de estado.

Algunas cantidades termodinámicas, como  $\Delta E$ , son funciones de estado. Otras, como  $q$  y  $w$ , no lo son. Aunque  $\Delta E = q + w$  es una función de estado, las cantidades específicas de calor y trabajo que se producen durante un cambio en el estado del sistema dependen de la forma en que se efectúa el cambio, de forma análoga a la decisión de qué ruta seguir entre Chicago y Denver. Aunque los valores individuales de  $q$  y  $w$  no son funciones de estado, su suma *sí lo es*; si la alteración del camino seguido desde un estado inicial a uno final aumenta el valor de  $q$ , disminuirá el valor de  $w$  en exactamente la misma cantidad, y viceversa.

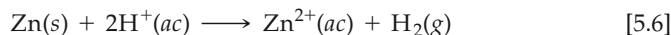
Podemos ilustrar este principio con el ejemplo que se muestra en la figura 5.10 ▼, en el que consideramos dos posibles formas de descargar una batería de linterna a temperatura constante. Si la batería se pone en cortocircuito con una bobina de alambre, no se efectuará trabajo porque nada se mueve contra una fuerza. Toda la energía se pierde de la batería en forma de calor. (La bobina se calentará y desprenderá calor al aire circundante.) Por otra parte, si la batería se usa para hacer girar un motor pequeño, la descarga de la batería producirá trabajo. También se desprenderá un poco de calor, pero no tanto como cuando la batería se pone en cortocircuito. Las magnitudes de  $q$  y  $w$  son distintas en estos dos casos pero, si los estados inicial y final de la batería son idénticos,  $\Delta E = q + w$  deberá ser la misma en ambos casos porque  $\Delta E$  es una función de estado.

► **Figura 5.10** Las cantidades de calor y trabajo transferidas entre el sistema y el entorno dependen de la forma en que el sistema pasa de un estado a otro. (a) Una batería en cortocircuito pierde energía al entorno en forma de calor; no se efectúa trabajo. (b) Una batería que se descarga a través de un motor pierde energía en forma de trabajo (para hacer que gire el ventilador) y también en forma de calor. El valor de  $\Delta E$  es el mismo en ambos procesos, pero los valores de  $q$  y  $w$  son distintos.



## 5.3 Entalpía

Los cambios químicos pueden hacer que se desprenda o absorba calor, como se ilustró en la figura 5.8. También pueden hacer que se efectúe trabajo, sea sobre el sistema o sobre el entorno. La relación entre cambio químico y trabajo eléctrico es importante, y la estudiaremos con cierto detalle en el capítulo 20, "Electroquímica". No obstante, lo más común es que el único tipo de trabajo producido por un cambio químico sea trabajo mecánico. Por lo regular efectuamos reacciones en el laboratorio a presión constante (atmosférica). En estas circunstancias, se efectúa trabajo mecánico cuando se produce o consume un gas en la reacción. Consideremos, por ejemplo, la reacción de zinc metálico con disolución de ácido clorhídrico:




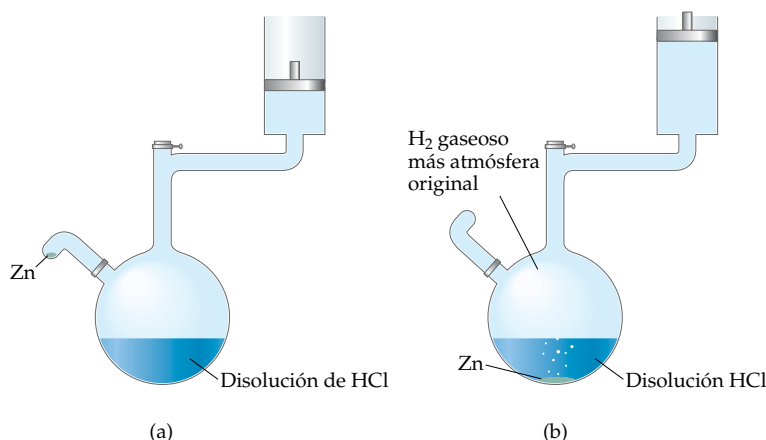
Si efectuamos esta reacción en un vaso abierto dentro de una campana de laboratorio, veremos el desprendimiento de hidrógeno gaseoso, pero probablemente será menos obvio el hecho de que se está efectuando trabajo. No obstante, el gas que se está produciendo debe expandirse contra la atmósfera existente. Es más fácil ver esto si la reacción se efectúa en un recipiente cerrado a presión constante, como se ilustra en la figura 5.11 ▼. En este aparato, el pistón sube o baja para mantener una presión constante en el recipiente de reacción. Si suponemos, por sencillez, que el pistón no tiene peso, la presión en el aparato será la misma que afuera, la presión atmosférica normal. Al efectuarse la reacción, se formará  $\text{H}_2$  gaseoso y el pistón subirá. Por tanto, el gas dentro del matraz está efectuando trabajo sobre el entorno al levantar el pistón contra la fuerza de la presión atmosférica que lo empuja hacia abajo. Este tipo de trabajo se denomina **trabajo de presión-volumen** (o trabajo  $P$ - $V$ ). Si la presión es constante, como en nuestro ejemplo, el trabajo presión-volumen está dado por

$$w = -P \Delta V \quad [5.7]$$

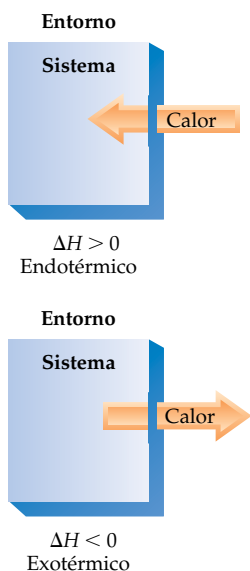
donde  $\Delta V$  es el cambio de volumen. Si el cambio de volumen es positivo, como en nuestro ejemplo, el trabajo efectuado por el sistema es negativo. Es decir, se trata de trabajo realizado *por* el sistema *sobre* el entorno. El recuadro "Una perspectiva más detallada" examina el trabajo presión-volumen más a fondo, pero en realidad lo único que el lector debe recordar por el momento es la ecuación 5.7, que es válida para procesos que se efectúan a presión constante. Volveremos a las propiedades de los gases con más detalle en el capítulo 10.

La función termodinámica llamada **entalpía** (de la palabra griega *enthalpein*, que significa "calentar") representa el flujo de calor en cambios químicos que se efectúan a presión constante cuando no se efectúa más trabajo que el trabajo presión-volumen.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Cambios de estado  
(Changes of State)



◀ **Figura 5.11** (a) La reacción de zinc metálico con ácido clorhídrico, se realiza a presión constante. La presión en el recipiente de reacción es igual a la presión atmosférica. (b) Cuando se añade zinc a la disolución de ácido, se desprende hidrógeno gaseoso, el cual efectúa trabajo sobre el entorno y eleva el pistón contra la presión atmosférica para mantener la presión constante dentro del recipiente de reacción.



▲ **Figura 5.12** (a) Si el sistema absorbe calor,  $\Delta H$  es positivo ( $\Delta H > 0$ ). (b) Si el sistema pierde calor,  $\Delta H$  es negativo ( $\Delta H < 0$ ).

La entalpía, que denotamos con el símbolo  $H$ , es igual a la energía interna más el producto de la presión y el volumen del sistema:

$$H = E + PV \quad [5.8]$$

La entalpía es una función de estado porque la energía interna, la presión y el volumen son funciones de estado.

Supongamos ahora que se efectúa un cambio a presión constante. Entonces,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P \Delta V \end{aligned} \quad [5.9]$$

Es decir, el cambio de entalpía está dado por el cambio de energía interna más el producto de la presión constante y el cambio de volumen. El trabajo de expansión de un gas está dado por  $w = -P\Delta V$ , así que podemos sustituir  $-w$  por  $P\Delta V$  en la ecuación 5.9. Además, por la ecuación 5.5, podemos sustituir  $\Delta E$  por  $q + w$  y obtener, para  $\Delta H$ ,

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = q_p + w - w = q_p \quad [5.10]$$

donde el subíndice  $P$  del calor,  $q$ , indica que el cambio es a presión constante. Así pues, el cambio de entalpía es igual al calor ganado o perdido a presión constante. Dado que  $q_p$  es algo que podemos medir o calcular fácilmente, y puesto que muchos de los cambios químicos que nos interesan se efectúan a presión constante, la entalpía es una función más útil que la energía interna. En la mayor parte de las reacciones, la diferencia entre  $\Delta H$  y  $\Delta E$  es pequeña porque  $P\Delta V$  es pequeño.

Si  $\Delta H$  es positivo (es decir, si  $q_p$  es positivo), el sistema habrá ganado calor del entorno (Tabla 5.1), o sea que el proceso es endotérmico. Si  $\Delta H$  es negativo, el sistema habrá liberado calor al entorno, o sea que el proceso es exotérmico. Los diagramas de estos casos se muestran en la figura 5.12 ◀. Dado que  $H$  es una función de estado,  $\Delta H$  (que es igual a  $q_p$ ) depende sólo de los estados inicial y final del sistema, no de cómo se efectúa el cambio. Esto parecería contradecir lo que dijimos en la sección 5.2, que  $q$  no es una función de estado. Sin embargo, no hay contradicción porque la relación entre  $\Delta H$  y calor tiene la limitante especial de presión constante.



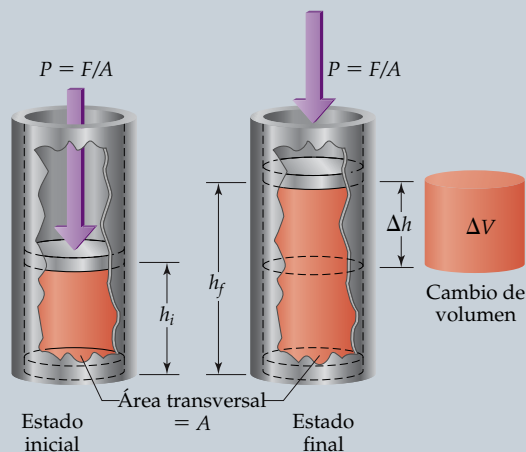
### Una perspectiva más detallada Energía, entalpía y trabajo $P$ - $V$

En química, nos interesan principalmente dos tipos de trabajo: el trabajo eléctrico y el trabajo mecánico realizado por gases en expansión. Nos concentraremos aquí sólo en el segundo, llamado trabajo presión-volumen, o  $P$ - $V$ . Los gases que se expanden en el cilindro de un motor de automóvil realizan trabajo  $P$ - $V$  sobre el pistón, y este trabajo finalmente hace girar las ruedas. Los gases en expansión de un recipiente de reacción abierto efectúan trabajo  $P$ - $V$  sobre la atmósfera. Este trabajo no logra nada en un sentido práctico, pero debemos considerar todo el trabajo, útil o no, al estudiar los cambios de energía de un sistema.

Consideremos un gas confinado a un cilindro con un pistón móvil de área transversal  $A$  (Figura 5.13 ▶). Sobre el pistón actúa una fuerza hacia abajo,  $F$ . La presión,  $P$ , sobre el gas es la fuerza por unidad de área:  $P = F/A$ . Supondremos que el pistón no tiene peso y que la única presión que actúa sobre él es la presión atmosférica debida al peso de la atmósfera terrestre, que supondremos constante.

Supongamos que el gas del cilindro se expande, y que el pistón se mueve una distancia  $\Delta h$ . Por la ecuación 5.3, la magnitud del trabajo efectuado por el sistema es igual a la distancia recorrida multiplicada por la fuerza que actúa sobre el pistón:

$$\text{Magnitud del trabajo} = \text{fuerza} \times \text{distancia} = F \times \Delta h \quad [5.11]$$



▲ **Figura 5.13** Un pistón en movimiento efectúa trabajo sobre el entorno. La cantidad de trabajo efectuada es:  $w = -P\Delta V$ .

**EJERCICIO TIPO 5.4**

Indique el signo del cambio de entalpía,  $\Delta H$ , en cada uno de los procesos siguientes que se efectúan a presión atmosférica, e indique si el proceso es endotérmico o exotérmico. **(a)** Un cubito de hielo se derrite; **(b)** 1 g de butano ( $C_4H_{10}$ ) se quema en suficiente oxígeno para lograr la combustión completa a  $CO_2$  y  $H_2O$ ; **(c)** una bola de boliche se deja caer desde una altura de 8 ft a una cubeta de arena

**Solución**

**Análisis:** Nuestro objetivo es determinar si  $\Delta H$  en cada caso es positivo o negativo. Para ello, deberemos identificar correctamente el sistema.

**Estrategia:** Cabe esperar que, en cada caso, el proceso ocurra a presión constante. Por tanto, el cambio de entalpía es igual a la cantidad de calor que se absorbe o desprende en cada proceso. Los procesos en los que se absorbe calor son endotérmicos; aquellos en los que se desprende calor son exotérmicos.

**Resolución:** En (a), el agua que constituye el cubito de hielo es el sistema. El hielo absorbe calor del entorno al derretirse, así que  $q_p$  es positivo y el proceso es endotérmico. En (b), el sistema lo constituye el butano y el oxígeno requeridos para quemarse. La combustión de butano en oxígeno desprende calor, así que  $q_p$  es negativo y el proceso es endotérmico. En (c), el sistema es la bola de boliche, la cual pierde energía potencial al caer desde una altura de 8 ft sobre un cubo de arena. ¿A dónde se fue la energía potencial? Primero se convirtió en energía cinética de movimiento, pero luego la bola se detuvo en la arena. Al detenerse, la energía cinética del movimiento de la bola se convirtió en calor que fue absorbido por el entorno de la bola. Por tanto,  $q_p$  es negativo, y el proceso es exotérmico.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Supongamos que confinamos en un cilindro como el de la figura 5.13, 1 g de butano y suficiente oxígeno para quemarlo totalmente. El cilindro está perfectamente aislado, de modo que no puede escapar calor al entorno. Una chispa inicia la combustión del butano, que forma dióxido de carbono y vapor de agua. Si usáramos este aparato para medir el cambio de entalpía de la reacción, ¿el pistón subiría, bajaría o no se movería?

**Respuesta:** El pistón debe moverse para mantener una presión constante en el cilindro. Dado que los productos contienen más moléculas de gas que los reactivos, como indica la ecuación balanceada



el pistón subiría para dar cabida a las moléculas adicionales de gas. Además, se desprende calor, así que el pistón subiría para dar cabida a la expansión de los gases debida al aumento de temperatura.

Podemos reacomodar la definición de presión,  $P = F/A$ , como  $F = P \times A$ . Además, el cambio de volumen,  $\Delta V$ , resultado del movimiento del pistón, es el producto del área transversal del pistón y la distancia que se mueve:  $\Delta V = A \times \Delta h$ . Si sustituimos esto en la ecuación 5.11:

$$\begin{aligned} \text{Magnitud del trabajo} &= F \times \Delta h = P \times A \times \Delta h \\ &= P \times \Delta V \end{aligned}$$

Puesto que el sistema (el gas confinado) está realizando trabajo sobre el entorno, el signo del trabajo es negativo:

$$w = -P \Delta V \quad [5.12]$$

Ahora bien, si el único tipo de trabajo que puede efectuarse es trabajo  $P$ - $V$ , podemos sustituir la ecuación 5.12 en la 5.5 para obtener

$$\Delta E = q + w = q - P \Delta V \quad [5.13]$$

Cuando una reacción se efectúa en un recipiente de volumen constante ( $\Delta V = 0$ ), el calor transferido es igual al cambio de energía interna:

$$\Delta E = q_V \quad (\text{volumen constante}) \quad [5.14]$$

El subíndice  $V$  indica que el volumen es constante.

La mayor parte de las reacciones se llevan a cabo en condiciones de presión constante. En este caso, la ecuación 5.13 se convierte en

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_p - P \Delta V \quad \text{o} \\ q_p &= \Delta E + P \Delta V \quad (\text{presión constante}) \quad [5.15] \end{aligned}$$

Pero la ecuación 5.9 nos dice que el miembro derecho de la ecuación 5.15 es el cambio de entalpía en condiciones de presión constante.

En síntesis, el cambio de energía interna mide el calor que se gana o pierde a volumen constante; el cambio de entalpía mide el calor que se gana o pierde a presión constante. La diferencia entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$  es la cantidad de trabajo  $P$ - $V$  efectuado por el sistema cuando el proceso se efectúa a presión constante,  $-P \Delta V$ . El cambio de volumen que acompaña a muchas reacciones es cercano a cero, lo que hace a  $P \Delta V$ , y por tanto a la diferencia entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$ , pequeño. En general resulta satisfactorio utilizar  $\Delta H$  como medida de los cambios de energía durante la mayor parte de los procesos químicos.

## 5.4 Entalpías de reacción

Dado que  $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$ , el cambio de entalpía para una reacción química está dado por la entalpía de los productos menos la de los reactivos:

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos}) \quad [5.16]$$

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se denomina **entalpía de reacción** o simplemente *calor de reacción*, y suele escribirse  $\Delta H_r$ , donde “r” es una abreviatura usada comúnmente para “reacción”.

En la figura 5.14 ▼ se muestra la combustión de hidrógeno. Si controlamos la reacción de modo que 2 mol de  $\text{H}_2(\text{g})$  ardan para formar 2 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a presión constante, el sistema libera 483.6 kJ de calor. Podemos resumir esta información así:



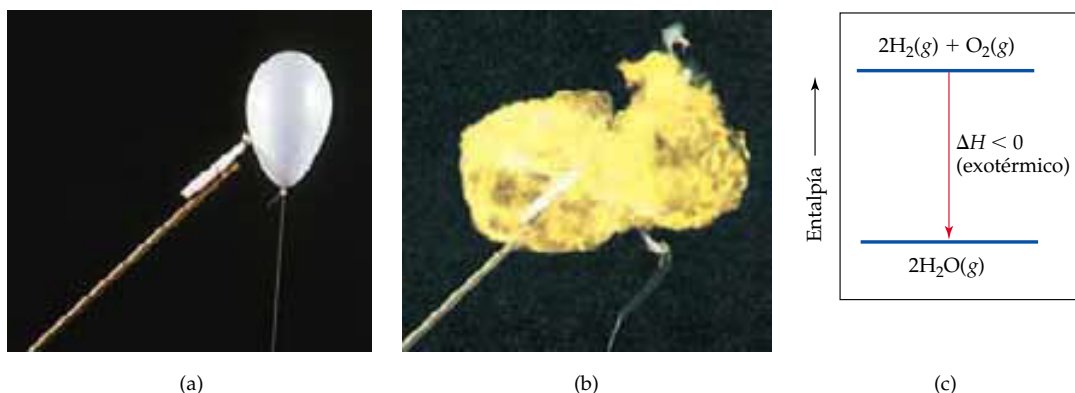
$\Delta H$  es negativo, así que esta reacción es exotérmica. Advierta que  $\Delta H$  se da al final de la ecuación balanceada, sin mencionar explícitamente la cantidad de sustancias que intervienen. En tales casos, los coeficientes de la ecuación balanceada representan los números de moles de reactivos y productos que producen el cambio de entalpía indicado. Las ecuaciones químicas balanceadas que dan el cambio de entalpía correspondiente de esta forma se denominan *ecuaciones termoquímicas*.

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción también puede representarse en un *diagrama de entalpía* como el que aparece en la figura 5.14(c). Dado que la combustión de  $\text{H}_2(\text{g})$  es exotérmica, la entalpía de los productos de la reacción es más baja que la de los reactivos. La entalpía del sistema es más baja después de la reacción porque se perdió energía en forma de calor liberado al entorno.

La reacción del hidrógeno con el oxígeno es altamente exotérmica ( $\Delta H$  es negativo y tiene una magnitud grande), y procede rápidamente una vez que se inicia. La reacción puede desarrollarse con violencia explosiva, como quedó demostrado con las desastrosas explosiones del dirigible alemán *Hindenburg* en 1937 (figura 5.15 ►) y el transbordador espacial *Challenger* en 1986.

Las pautas siguientes nos ayudan a utilizar las ecuaciones termoquímicas y los diagramas de entalpía:

1. *La entalpía es una propiedad extensiva.* Por tanto, la magnitud de  $\Delta H$  es directamente proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso. Por ejemplo, en la combustión de metano para formar dióxido de carbono y agua, se

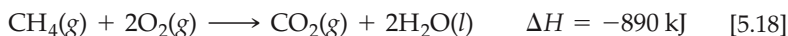


▲ **Figura 5.14** Una vela encendida se acerca a un globo lleno de hidrógeno y oxígeno gaseosos. (b) El  $\text{H}_2(\text{g})$  se enciende y reacciona con  $\text{O}_2(\text{g})$  para formar  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . La explosión resultante produce la flama amarilla. El sistema cede calor a su entorno. (c) Diagrama de entalpía para esta reacción.



◀ **Figura 5.15** El incendio del dirigible *Hindenburg*, lleno de hidrógeno, en Lakehurst, New Jersey, el 6 de mayo de 1937. Esta fotografía se tomó apenas 22 segundos después de que ocurrió la primera explosión. Esta tragedia hizo que se dejara de usar el hidrógeno como gas de flotación en tales naves. Los dirigibles modernos están llenos de helio, que no flota tanto como el hidrógeno, pero no es inflamable.

produce 890 kJ de calor cuando 1 mol de  $\text{CH}_4$  se quema en un sistema a presión constante:



Puesto que la combustión de 1 mol de  $\text{CH}_4$  con 2 mol de  $\text{O}_2$  libera 890 kJ de calor, la combustión de 2 mol de  $\text{CH}_4$  con 4 mol de  $\text{O}_2$  liberará el doble de calor, 1780 kJ.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Trabajo de expansión de un gas  
(Work of Gas Expansion)

### EJERCICIO TIPO 5.5

¿Cuánto calor se libera cuando 4.50 g de metano gaseoso se quema en un sistema a presión constante? (Use la información dada en la ecuación 5.18.)

#### Solución

**Análisis:** Nuestro objetivo es calcular el calor que se genera al quemarse una cantidad dada de metano gaseoso.

**Estrategia:** Según la ecuación 5.18, se produce 890 kJ cuando 1 mol de  $\text{CH}_4$  se quema a presión constante ( $\Delta H = -890 \text{ kJ}$ ). Podemos tratar esta información como una relación estequiométrica: 1 mol  $\text{CH}_4 \approx -890 \text{ kJ}$ . Sin embargo, para utilizar esta relación, debemos convertir gramos de  $\text{CH}_4$  en moles de  $\text{CH}_4$ .

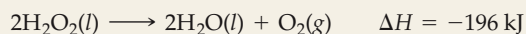
**Resolución:** Si sumamos los pesos atómicos de C y 4 H, tenemos 1 mol  $\text{CH}_4 = 16.0 \text{ g CH}_4$ . Así, podemos usar los factores de conversión apropiados para convertir gramos de  $\text{CH}_4$  en moles de  $\text{CH}_4$  y luego en kilojoules:

$$\text{Calor} = (4.50 \text{ g CH}_4) \left( \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16.0 \text{ g CH}_4} \right) \left( \frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} \right) = -250 \text{ kJ}$$

**Comprobación:** El signo negativo indica que el sistema libera al entorno 250 kJ.

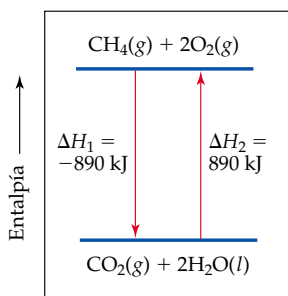
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El peróxido de hidrógeno puede descomponerse en agua y oxígeno por la reacción:



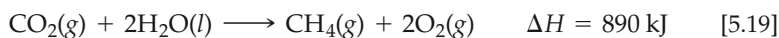
Calcule el valor de  $q$  cuando 5.00 g de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$  se descompone a presión constante.

**Respuesta:**  $-14.4 \text{ kJ}$



▲ **Figura 5.16** La inversión de una reacción cambia el signo pero no la magnitud del cambio de entalpía:  $\Delta H_2 = -\Delta H_1$ .

2. El cambio de entalpía para una reacción tiene la misma magnitud pero signo opuesto que el  $\Delta H$  para la reacción inversa. Por ejemplo, si invertimos la ecuación 5.18,  $\Delta H$  para el proceso es +890 kJ:



Cuando invertimos una reacción, invertimos los papeles de los productos y los reactivos; entonces, los reactivos de una reacción se convierten en los productos de la reacción inversa, y viceversa. Por la ecuación 5.16, es evidente que la inversión de los productos y los reactivos da pie a la misma magnitud pero a un cambio de signo para  $\Delta H$ . Esta relación se muestra gráficamente para las ecuaciones 5.18 y 5.19 en la figura 5.16 ◀.

3. El cambio de entalpía para una reacción depende del estado de los reactivos y de los productos. Si el producto de la combustión de metano (Ecuación 5.18) fuera  $\text{H}_2\text{O}$  gaseosa en lugar de  $\text{H}_2\text{O}$  líquida,  $\Delta H$  sería  $-802 \text{ kJ}$  en lugar de  $-890 \text{ kJ}$ . Habría menos calor disponible para transferirse al entorno porque la entalpía de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  es mayor que la de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Una forma de constatar esto es imaginar que en un principio el producto es agua líquida. Esa agua deberá convertirse en vapor de agua, y la conversión de 2 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  en 2 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  es un proceso endotérmico que absorbe 88 kJ:



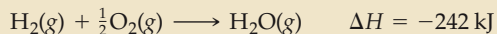
Por tanto, es importante especificar los estados de los reactivos y de los productos en las ecuaciones termoquímicas. Además, generalmente supondremos que tanto los reactivos como los productos están a la misma temperatura,  $25^\circ\text{C}$ , a menos que se especifique otra cosa.

Hay muchas situaciones en las que resulta útil conocer el cambio de entalpía asociado a un proceso químico dado. Como veremos en las secciones siguientes,  $\Delta H_r$  se puede determinar directamente por experimentación o calcularse a partir del conocimiento de los cambios de entalpía de otras reacciones, haciendo uso de la primera ley de la termodinámica.

### Estrategias en química Empleo de la entalpía como guía

Si sostenemos un tabique en el aire y lo soltamos caerá porque la fuerza de gravedad tira de él hacia la Tierra. Un proceso que es termodinámicamente favorecido para que ocurra, como un tabique que cae, se denomina proceso *espontáneo*.

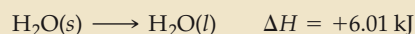
Muchos procesos químicos también están favorecidos por la termodinámica, es decir, son espontáneos. Con esto no queremos decir que la reacción formará productos sin intervención. Podría ser ése el caso, pero es común que se requiera un aporte inicial de energía para poner en marcha el proceso. El cambio de entalpía de una reacción nos da una idea de qué tan probable es que sea espontánea. Por ejemplo, la combustión de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  es un proceso altamente exotérmico:



El hidrógeno y el oxígeno gaseosos pueden coexistir en un volumen indefinidamente sin que haya una reacción apreciable, como en la figura 5.14(a). Sin embargo, una vez iniciada la reacción, se transfiere rápidamente energía del sistema (los reactivos) al entorno. Al avanzar la reacción, se desprenden grandes cantidades de calor, lo cual eleva considerablemente la temperatura de los reactivos y los productos. Después, el sistema pierde entalpía al transferir el calor al entorno. (Sabemos por la primera ley de la termodinámica que la energía total del sistema más el entorno no puede cambiar; la energía se conserva.)

Sin embargo, el cambio de entalpía no es la única consideración para determinar la espontaneidad de las reacciones, y tampoco es

una guía infalible. Por ejemplo, la fusión del hielo es un proceso endotérmico:



Aunque este proceso es endotérmico, es espontáneo a temperaturas superiores al punto de congelación del agua ( $0^\circ\text{C}$ ). El proceso inverso, la congelación del agua a hielo sólido, es espontáneo a temperaturas por debajo de  $0^\circ\text{C}$ . Así, sabemos que el hielo a temperatura ambiente se funde y que agua colocada en un congelador a  $-20^\circ\text{C}$  se convierte en hielo; ambos procesos son espontáneos aunque uno es el inverso del otro. En el capítulo 19 abordaremos la espontaneidad de los procesos con mayor detenimiento. Veremos por qué un proceso puede ser espontáneo a una temperatura pero no a otra, como en el caso de la conversión de agua en hielo.

No obstante, aun con las complicaciones de estos factores, recomendamos al lector fijarse en los cambios de entalpía de las reacciones. Por regla general, si el cambio de entalpía es grande, es el factor dominante para determinar espontaneidad. Así pues, las reacciones en las que  $\Delta H$  es *grande y negativa* tienden a ser espontáneas. Las reacciones para las que  $\Delta H$  es *grande y positiva* tienden a ser espontáneas en la dirección inversa. Hay varias formas de estimar la entalpía de una reacción; a partir de esas estimaciones, podremos predecir la probabilidad de que la reacción sea termodinámicamente favorable.

## 5.5 Calorimetría

El valor de  $\Delta H$  se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante. Al fluir calor hacia adentro o hacia afuera de un sistema, cambia la temperatura de la sustancia. Mediante experimentos, podemos determinar el flujo de calor asociado a la reacción química midiendo el cambio de temperatura que se produce. El medir el flujo de calor se llama **calorimetría**; un aparato que mide flujo de calor es un **calorímetro**.

### Capacidad calorífica y calor específico

Los objetos pueden emitir o absorber calor: carbón al rojo vivo emite calor en forma de energía radiante; una compresa de hielo absorbe calor cuando se coloca en un tobillo inflamado. La emisión o absorción de calor hace que los objetos cambien de temperatura. El cambio de temperatura que un objeto experimenta cuando absorbe cierta cantidad de energía está determinado por su **capacidad calorífica**. La capacidad calorífica de un objeto es la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura en 1 K (o 1°C). Cuanto mayor es la capacidad calorífica de un cuerpo, más calor se necesita para producir una elevación de temperatura dada.

En el caso de sustancias puras, la capacidad calorífica suele darse para cierta cantidad de la sustancia. La capacidad calorífica de 1 mol de una sustancia se denomina **capacidad calorífica molar**. La capacidad calorífica de 1 g de una sustancia es su *capacidad calorífica específica*, o simplemente su **calor específico** (Figura 5.17 ►). El calor específico de una sustancia se puede determinar experimentalmente midiendo el cambio de temperatura,  $\Delta T$ , que experimenta una masa conocida,  $m$ , de la sustancia cuando gana o pierde una cantidad específica de calor,  $q$ :

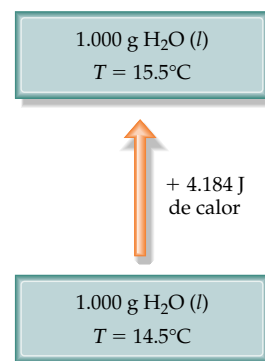
$$\begin{aligned} \text{Calor específico} &= \frac{\text{(cantidad de calor transferido)}}{\text{(gramos de sustancia)} \times \text{(cambio de temperatura)}} \\ &= \frac{q}{m \times \Delta T} \end{aligned} \quad [5.21]$$

Por ejemplo, se requiere 209 J para aumentar la temperatura de 50.0 g de agua en 1.00 K. Por tanto, el calor específico del agua es

$$\text{Calor específico} = \frac{209 \text{ J}}{(50.0 \text{ g})(1.00 \text{ K})} = 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$$

Un cambio de temperatura en kelvin es igual en magnitud a un cambio de temperatura en grados Celsius:  $\Delta T$  en K =  $\Delta T$  en °C. ∞ (Sección 1.4) Cuando la muestra gana calor ( $q$  positivo), su temperatura aumenta ( $\Delta T$  positivo).

En la tabla 5.2 ▼ se dan los calores específicos de varias sustancias. Obsérvese que el calor específico del agua líquida es más alto que el de las demás sustancias de



▲ **Figura 5.17** El calor específico indica la cantidad de calor que se debe agregar a 1 g de una sustancia para elevar su temperatura 1 K (o 1 °C). Los calores específicos pueden variar ligeramente con la temperatura, así que en mediciones precisas se especifica la temperatura. Por ejemplo, el calor específico de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 14.5°C es de 4.184 J/g·K; la adición de 4.184 J de calor aumenta la temperatura a 15.5°C. Esta cantidad de energía define la caloría: 1 cal = 4.184 J.

**TABLA 5.2** Calores específicos de algunas sustancias a 298 K

Elementos		Compuestos	
Sustancia	Calor específico (J/g·K)	Sustancia	Calor específico (J/g·K)
$\text{N}_2(g)$	1.04	$\text{H}_2\text{O}(l)$	4.18
$\text{Al}(s)$	0.90	$\text{CH}_4(g)$	2.20
$\text{Fe}(s)$	0.45	$\text{CO}_2(g)$	0.84
$\text{Hg}(l)$	0.14	$\text{CaCO}_3(s)$	0.82



la lista. Por ejemplo, es unas cinco veces más grande que el del aluminio metálico. El elevado calor específico del agua afecta el clima de la Tierra porque mantiene la temperatura de los océanos relativamente constante. También es muy importante para mantener una temperatura constante en nuestro cuerpo, como veremos en el recuadro de “La química y la vida” más adelante en este capítulo.

Podemos calcular la cantidad de calor que una sustancia ganó o perdió usando su calor específico junto con mediciones de su masa y del cambio de temperatura. Si reacomodamos la ecuación 5.21, obtenemos

$$q = (\text{calor específico}) \times (\text{gramos de sustancia}) \times \Delta T \quad [5.22]$$

### EJERCICIO TIPO 5.6

(a) ¿Cuánto calor se necesita para calentar 250 g de agua (más o menos un vaso) de 22°C (temperatura ambiente) a cerca de su punto de ebullición, 98°C? El calor específico del agua es de 4.18 J/g-K. (b) Calcule la capacidad calorífica molar del agua.

#### Solución

**Análisis:** En (a) debemos hallar la cantidad total de calor necesaria para calentar la muestra de agua. En (b) deberemos calcular la capacidad calorífica molar.

**Estrategia:** Conocemos la cantidad total de agua y el calor específico (es decir, la capacidad calorífica por gramo) del agua. Con esto y el cambio total de temperatura, podemos calcular la cantidad de calor.

**Resolución:** (a) El agua sufre un cambio de temperatura de  $\Delta T = 98^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C} = 76^\circ\text{C} = 76\text{ K}$ . Usando la ecuación 5.22, tenemos

$$\begin{aligned} q &= (\text{calor específico de H}_2\text{O}) \times (\text{gramos de H}_2\text{O}) \times \Delta T \\ &= (4.18\text{ J/g-K})(250\text{ g})(76\text{ K}) = 7.9 \times 10^4\text{ J} \end{aligned}$$

(b) La capacidad calorífica molar es la capacidad calorífica de 1 mol de sustancia. Empleando los pesos atómicos del hidrógeno y el oxígeno, tenemos 1 mol  $\text{H}_2\text{O} = 18.0\text{ g H}_2\text{O}$ . A partir del calor específico dado en la parte (a), tenemos

$$\text{Capacidad calorífica molar} = (4.18\text{ J/g-K}) \left( \frac{18.0\text{ g}}{1\text{ mol}} \right) = 75.2\text{ J/mol-K}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) En algunas casas con calefacción solar se usan grandes lechos de rocas para almacenar calor. Suponga que el calor específico de las rocas es de 0.82 J/g-K. Calcule la cantidad de calor absorbido por 50.0 kg de rocas si su temperatura aumenta en 12.0°C. (b) ¿Qué cambio de temperatura experimentarían estas rocas si emitieran 450 kJ de calor?

**Respuestas:** (a)  $4.9 \times 10^5\text{ J}$ ; (b) Disminución de 11 K = 11°C.



▲ **Figura 5.18** Calorímetro de vasos para café, en el que se efectúan reacciones a presión constante.

## Calorimetría a presión constante

Las técnicas y equipos empleados en calorimetría dependen de la naturaleza del proceso que se estudia. En el caso de muchas reacciones, como las que se efectúan en disolución, es fácil controlar la presión para poder medir  $\Delta H$  directamente. (Recuerde que  $\Delta H = q_p$ .) Aunque los calorímetros empleados en trabajos muy exactos son instrumentos de precisión, es común usar un calorímetro de “vasos para café” muy sencillo, como el que se muestra en la figura 5.18 ◀, en los laboratorios de química general para ilustrar los principios de la calorimetría. Dado que el calorímetro no está sellado, la reacción se efectúa bajo la presión constante de la atmósfera.

Si suponemos que el calorímetro impide perfectamente la transferencia de calor entre la disolución y su entorno, el calor ganado por la disolución deberá ser producto de la reacción química estudiada. Dicho de otro modo, la disolución absorbe totalmente el calor producido por la reacción,  $q_r$ ; nada escapa del calorímetro. (También suponemos que el calorímetro mismo no absorbe calor. En el caso del calorímetro de vasos para café, es una aproximación razonable porque el calorímetro tiene muy baja conductividad térmica y capacidad calorífica.) En una reacción exotérmica, la reacción “pierde” calor y la disolución “gana” calor, así que la temperatura de la

disolución aumenta. Sucede lo contrario en una reacción endotérmica. Por tanto, el calor ganado por la disolución,  $q_{\text{soln}}$ , tiene la misma magnitud que  $q_r$  pero signo opuesto:  $q_{\text{soln}} = -q_r$ . El valor de  $q_{\text{soln}}$  se calcula fácilmente a partir de la masa de la disolución, su calor específico y el cambio de temperatura:

$$q_{\text{soln}} = (\text{calor específico de la disolución}) \times (\text{gramos de disolución}) \times \Delta T = -q_r \quad [5.23]$$

En el caso de disoluciones acuosas diluidas, el calor específico de la disolución es aproximadamente igual al del agua, 4.18 J/g·K.

La ecuación 5.23 permite calcular  $q_r$  a partir del cambio de temperatura de la disolución en la que se efectúa la reacción. Un aumento de temperatura ( $\Delta T > 0$ ), implica que la reacción es exotérmica ( $q_r < 0$ ).

### EJERCICIO TIPO 5.7

Cuando un estudiante mezcla 50 mL de HCl 1.0 M y 50 mL de NaOH 1.0 M en un calorímetro de vasos de café, la temperatura de la disolución resultante aumenta de 21.0°C a 27.5°C. Calcule el cambio de entalpía de la reacción, suponiendo que el calorímetro pierde una cantidad insignificante de calor, que el volumen total de la disolución es de 100 mL, que su densidad es de 1.0 g/mL y que su calor específico es de 4.18 J/g·K.

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos calcular un calor de reacción por mol, dado un aumento de temperatura, el número de moles que intervienen y suficiente información para calcular la capacidad calorífica del sistema.

**Estrategia:** El calor total desprendido se puede calcular a partir del cambio de temperatura, el volumen de la disolución, su densidad y el calor específico.

**Resolución:** Puesto que el volumen total de la disolución es de 100 mL, su masa es

$$(100 \text{ mL})(1.0 \text{ g/mL}) = 100 \text{ g}$$

El cambio de temperatura es

$$27.5^\circ\text{C} - 21.0^\circ\text{C} = 6.5^\circ\text{C} = 6.5 \text{ K}$$

Puesto que la temperatura aumenta, la reacción debe ser exotérmica:

$$q_r = -(\text{calor específico de la disolución}) \times (\text{gramos de disolución}) \times \Delta T \\ = -(4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K})(100 \text{ g})(6.5 \text{ K}) = -2.7 \times 10^3 \text{ J} = -2.7 \text{ kJ}$$

Como el proceso ocurre a presión constante,

$$\Delta H = q_p = -2.7 \text{ kJ}$$

Para expresar el cambio de entalpía de una base molar, aprovechamos el hecho de que el número de moles de HCl y NaOH está dado por el producto de los volúmenes de disolución respectivos (50 mL = 0.050 L) y sus concentraciones:

$$(0.050 \text{ L})(1.0 \text{ mol/L}) = 0.050 \text{ mol}$$

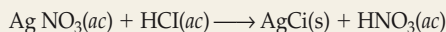
Por tanto, el cambio de entalpía por mol de HCl (o NaOH) es

$$\Delta H = -2.7 \text{ kJ}/0.050 \text{ mol} = -54 \text{ kJ/mol}$$

**Comprobación:**  $\Delta H$  es negativo (exotérmico), lo que es normal para la reacción de un ácido con una base. La magnitud molar del calor desprendido parece razonable.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Si se mezclan 50.0 mL de  $\text{AgNO}_3$  0.100 M y 50.0 mL de HCl 0.100 M en un calorímetro a presión constante, la temperatura de la mezcla aumenta de 22.30°C a 23.11°C. El aumento de temperatura se debe a esta reacción:

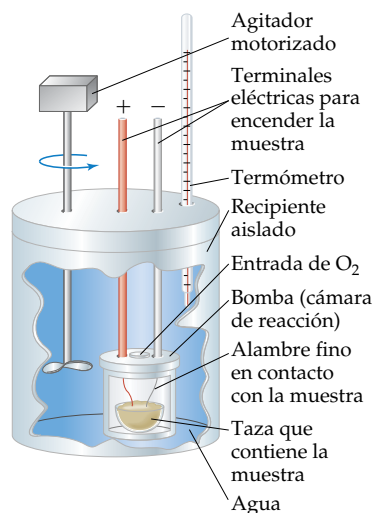


Calcule  $\Delta H$  para esta reacción, suponiendo que la disolución combinada tiene una masa de 100 g y un calor específico de 4.18 J/g·°C.

**Respuesta:**  $-68,000 \text{ J/mol} = -68 \text{ kJ/mol}$

## Bomba calorimétrica (calorimetría a volumen constante)

Podemos usar calorimetría para estudiar la energía potencial química almacenada en las sustancias. Uno de los tipos de reacciones más importantes que se estudian empleando calorimetría es la combustión, en la que un compuesto (por lo regular orgánico) reacciona por completo con oxígeno en exceso.  $\infty$  (Sección 3.2) La forma más conveniente de estudiar las reacciones de combustión es con una **bomba calorimé-**



▲ **Figura 5.19** Vista recortada de una bomba calorimétrica, en la que se efectúan reacciones a volumen constante.

Ejercicios con el CD-ROM  
Calorimetría  
(Calorimetry)

trica como la que se muestra esquemáticamente en la figura 5.19 ◀. La sustancia por estudiar se coloca en una taza pequeña dentro de un recipiente cerrado llamado *bomba*. La bomba, que se diseña de modo que resista altas presiones, cuenta con una válvula de entrada para agregar oxígeno y también tiene contactos eléctricos para iniciar la combustión. Una vez que la muestra se ha colocado en la bomba, ésta se sella y se llena a presión con oxígeno, y se coloca dentro del calorímetro que en esencia es un recipiente aislado, cubriéndose con una cantidad medida exactamente de agua. Una vez que todos los componentes del calorímetro han alcanzado la misma temperatura, se inicia la reacción de combustión haciendo pasar una corriente eléctrica por un alambre fino que está en contacto con la muestra. Cuando el alambre se calienta lo suficiente, la muestra se enciende.

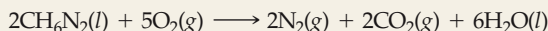
Cuando se efectúa una combustión, se libera calor. Este calor es absorbido por el contenido del calorímetro, lo que hace que aumente la temperatura del agua. Esta temperatura se mide cuidadosamente antes y después de la reacción, una vez que el contenido del calorímetro ha alcanzado una temperatura uniforme. El calor desprendido en la combustión de la muestra es absorbido por su entorno (el contenido del calorímetro).

Para calcular el calor de combustión a partir del aumento medido en la temperatura del calorímetro, es necesario conocer la capacidad calorífica del calorímetro,  $C_{\text{cal}}$ . Ésta se determina normalmente quemando una muestra que produce una cantidad conocida de calor y midiendo el cambio de temperatura resultante. Por ejemplo, la combustión de exactamente 1 g de ácido benzoico,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , en una bomba calorimétrica produce 26.38 kJ de calor. Supongamos que quemamos 1.000 g de ácido benzoico en un calorímetro y que esto causa un aumento de temperatura de  $4.857^\circ\text{C}$ . Entonces, la capacidad calorífica del calorímetro está dada por  $C_{\text{cal}} = 26.38 \text{ kJ}/4.857^\circ\text{C} = 5.431 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ . Una vez que conocemos el valor de  $C_{\text{cal}}$ , podemos medir cambios de temperatura producidos por otras reacciones, y a partir de ellos podemos calcular el calor,  $q_r$ , desprendido en la reacción:

$$q_r = -C_{\text{cal}} \times \Delta T \quad [5.24]$$

### EJERCICIO TIPO 5.8

La metilhidracina,  $\text{CH}_6\text{N}_2$ , es un combustible líquido común para cohetes. La combustión de metilhidracina con oxígeno produce  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ :



Si quemamos 4.00 g de metilhidracina en una bomba calorimétrica, la temperatura del calorímetro aumenta de  $25.00^\circ\text{C}$  a  $39.50^\circ\text{C}$ . En un experimento aparte, se determinó que la capacidad calorífica del calorímetro es de  $7.794 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ . Calcule el calor de reacción para la combustión de un mol de  $\text{CH}_6\text{N}_2$  en este calorímetro.

#### Solución

**Análisis:** Nos dan un cambio de temperatura y la capacidad calorífica total del calorímetro, así como la cantidad de reactivo quemado. Nuestra meta es calcular el cambio de entalpía por mol en la combustión del reactivo.

**Estrategia:** Primero calcularemos el calor desprendido en la combustión de la muestra de 4.00 g. Luego convertiremos ese calor en una cantidad molar.

**Resolución:** El cambio de temperatura del calorímetro durante la combustión de la muestra de 4.00 g de metilhidracina es

$$\Delta T = (39.50^\circ\text{C} - 25.00^\circ\text{C}) = 14.50^\circ\text{C}$$

Podemos usar este valor y el de  $C_{\text{cal}}$  para calcular el calor de reacción (Ecuación 5.24):

$$q_r = -C_{\text{cal}} \times \Delta T = -(7.794 \text{ kJ}/^\circ\text{C})(14.50^\circ\text{C}) = -113.0 \text{ kJ}$$

Es fácil convertir este valor en el calor de reacción de un mol de  $\text{CH}_6\text{N}_2$ :

$$\left( \frac{-113.0 \text{ kJ}}{4.00 \text{ g CH}_6\text{N}_2} \right) \times \left( \frac{46.1 \text{ g CH}_6\text{N}_2}{1 \text{ mol CH}_6\text{N}_2} \right) = -1.30 \times 10^3 \text{ kJ/mol CH}_6\text{N}_2$$

**Comprobación:** Las unidades se cancelan como es debido y el signo de la respuesta es negativo, como corresponde a una reacción exotérmica.

### EJERCICIO PRÁCTICO

Una muestra de 0.5865 g de ácido láctico ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) se quema en un calorímetro cuya capacidad calorífica es de  $4.182 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ . La temperatura aumenta de  $23.10^\circ\text{C}$  a  $24.95^\circ\text{C}$ . Calcule el calor de combustión (a) del ácido láctico por gramo y (b) por mol.

**Respuestas:** (a)  $-15.2 \text{ kJ/g}$ ; (b)  $-1370 \text{ kJ/mol}$ .

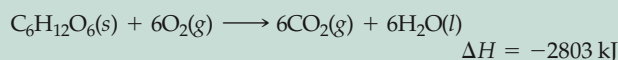


## La química y la vida Regulación de la temperatura del cuerpo humano

La primera experiencia de casi todos nosotros con un diagnóstico médico fue la pregunta “¿Tienes fiebre?”. Efectivamente, una desviación de la temperatura corporal de apenas unos cuantos grados indica que algo anda mal. Tal vez el lector haya tratado en el laboratorio de mantener una disolución o un baño María a una temperatura constante, y habrá constatado lo difícil que es mantener la disolución dentro de un intervalo de temperatura muy estrecho. No obstante, nuestro organismo logra mantener una temperatura casi constante pese a las amplias variaciones del tiempo, niveles de actividad física y periodos de actividad metabólica elevada (como después de una comida). ¿Cómo logra esto el cuerpo humano, y qué tiene que ver con los temas que hemos visto en este capítulo?

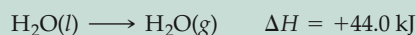
Mantener una temperatura casi constante es una de las funciones fisiológicas primarias del cuerpo humano. La temperatura corporal normal suele variar entre 35.8 y 37.2°C (96.5-99°F). Este intervalo de temperatura tan estrecho es indispensable para el correcto funcionamiento de los músculos y para controlar la velocidad de las reacciones bioquímicas del organismo. Aprenderemos más de los efectos de la temperatura sobre las velocidades de reacción en el capítulo 14. La temperatura del cuerpo es regulada por una porción del tallo encefálico llamada *hipotálamo*. El hipotálamo actúa como termostato de la temperatura corporal. Cuando la temperatura rebasa el límite superior del intervalo normal, el hipotálamo acciona mecanismos que bajan la temperatura. También acciona mecanismos que elevan la temperatura corporal si baja demasiado.

Para entender cualitativamente cómo operan los mecanismos de calefacción y enfriamiento del cuerpo, podemos ver a éste como un sistema termodinámico. El organismo aumenta su contenido de energía interna ingiriendo alimentos del entorno. Los alimentos, como la glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), se metabolizan en un proceso que es básicamente una oxidación controlada a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



Aproximadamente el 40% de la energía producida se utiliza en última instancia para efectuar trabajo en forma de contracciones musculares y nerviosas. El resto de la energía se libera en forma de calor, y una parte de ese calor se utiliza para mantener la temperatura del cuerpo. Cuando el organismo produce demasiado calor, como durante un esfuerzo físico intenso, disipa el exceso a su entorno.

El calor se transfiere del cuerpo al entorno primordialmente por *radiación*, *convección* y *evaporación*. La radiación es la pérdida directa de calor del cuerpo a un entorno más frío, como cuando una estufa caliente radia calor a su entorno. La convección es la pérdida de calor por calentamiento del aire que está en contacto con el cuerpo. El aire caliente se eleva y es sustituido por aire más frío, y el proceso continúa. La ropa abrigadora, que suele consistir en capas aislantes de material con “aire muerto” en su interior, reduce la pérdida de calor por convección cuando hace frío. Hay enfriamiento evaporativo cuando las glándulas sudoríparas producen transpiración en la superficie de la piel. Se elimina calor del cuerpo cuando el sudor se evapora hacia el entorno. La transpiración es principalmente agua, así que el proceso en cuestión es la conversión endotérmica de agua líquida en vapor de agua:



La eficacia del enfriamiento evaporativo disminuye al aumentar la humedad atmosférica; es por ello que la gente se ve más sudorosa e incómoda en los días calientes y húmedos.

Cuando el hipotálamo detecta que la temperatura del cuerpo ha subido demasiado, intensifica la pérdida de calor del cuerpo de dos formas principales. Primero, aumenta el flujo de sangre cerca de la superficie de la piel, para intensificar el enfriamiento por radiación y convección. El aspecto “sonrojado” de una persona acalorada es resultado de este aumento en el flujo sanguíneo subsuperficial. Segundo, el hipotálamo estimula la secreción de sudor de las glándulas sudoríparas, lo que aumenta el enfriamiento por evaporación. Durante periodos de actividad intensa, la cantidad de líquido secretada en forma de sudor puede alcanzar de 2 a 4 litros por hora. Por ello, es preciso reabastecer al organismo de agua durante esos periodos (Figura 5.20 ▼). Si el cuerpo pierde demasiado fluido por la transpiración, ya no podrá enfriarse y el volumen sanguíneo disminuirá, lo que puede dar pie a un *agotamiento por calor* o un *golpe de calor*, más grave y potencialmente fatal, durante el cual la temperatura del cuerpo puede alcanzar los 41-45°C (106-113°F).

Cuando la temperatura del cuerpo baja demasiado, el hipotálamo reduce el flujo de sangre a la superficie de la piel, para reducir la pérdida de calor. También activa pequeñas contracciones involuntarias de los músculos; las reacciones bioquímicas que genera la energía para efectuar este trabajo también generan más calor para el cuerpo. Si estas contracciones son grandes —como cuando sentimos un calosfrío— el cuerpo comienza a *temblar*. Si el cuerpo no puede mantener una temperatura por arriba de los 35°C (95°F), se presenta la muy peligrosa condición de *hipotermia*.

La capacidad del cuerpo humano para mantener su temperatura “afinando” la cantidad de calor que genera y transfiere a su entorno es en verdad asombrosa. Si el lector toma cursos de anatomía y fisiología humanas, verá muchas otras aplicaciones de la termodinámica y la termodinámica al funcionamiento del cuerpo humano.



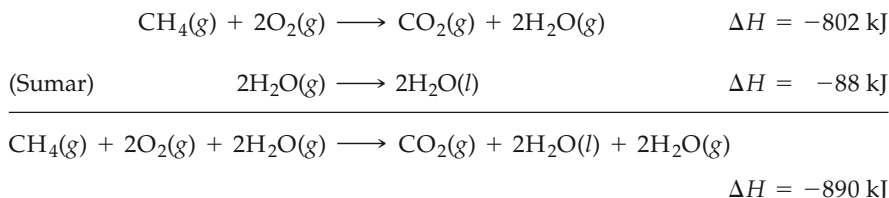
▲ **Figura 5.20** Los maratonistas deben reponer continuamente el agua que el organismo pierde por la transpiración.

Puesto que las reacciones en una bomba calorimétrica se efectúan en condiciones de volumen constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía interna,  $\Delta E$ , más que al cambio de entalpía,  $\Delta H$  (Ecuación 5.14). Sin embargo, en la mayor parte de las reacciones la diferencia entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$  es muy pequeña. Por ejemplo, para la reacción del EJERCICIO TIPO 5.8, la diferencia entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$  es de apenas 1 kJ/mol, o sea, menos del 0.1%. Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de  $\Delta H$ , y en esto se basan las tablas de cambio de entalpía que veremos en las secciones siguientes. Sin embargo, no es necesario ocuparnos de cómo se efectúan estas pequeñas correcciones.

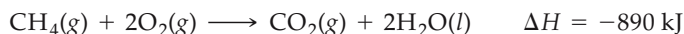
## 5.6 Ley de Hess

Se han medido y tabulado muchas entalpías de reacción. En esta sección y en la siguiente, veremos que en muchos casos es posible calcular  $\Delta H$  para una reacción a partir de los valores de  $\Delta H$  tabulados para otras reacciones. Así, no es necesario efectuar mediciones calorimétricas para todas las reacciones.

Dado que la entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía,  $\Delta H$ , asociado a cualquier proceso químico depende sólo de la cantidad de materia que sufre el cambio y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y el estado final de los productos. Esto implica que, si cierta reacción se puede efectuar en un paso o en una serie de pasos, la suma de los cambios de entalpía asociados a los pasos individuales debe ser igual al cambio de entalpía asociado al proceso de un solo paso. Por ejemplo, la combustión de metano gaseoso,  $\text{CH}_4(\text{g})$ , para formar  $\text{CO}_2(\text{g})$  y agua líquida puede considerarse como un proceso de dos pasos: (1) la combustión de  $\text{CH}_4(\text{g})$  para formar  $\text{CO}_2(\text{g})$  y agua gaseosa,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , y (2) la condensación de agua gaseosa para formar agua líquida,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . El cambio de entalpía para el proceso global no es sino la suma de los cambios de entalpía de estos dos pasos:



La ecuación neta es:



Para obtener la ecuación neta, la suma de los reactivos de las dos ecuaciones se coloca a un lado de la flecha, y la suma de los productos, en el otro. Puesto que  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  está en ambos miembros, se puede cancelar como una cantidad algebraica que aparece a ambos lados de un signo de igual.

La **ley de Hess** dice que *si una reacción se efectúa en una serie de pasos,  $\Delta H$  para la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía para los pasos individuales*. El cambio total de entalpía para el proceso es independiente del número de pasos y de la naturaleza específica del camino por el cual se lleva a cabo la reacción. Por tanto, podemos calcular  $\Delta H$  para cualquier proceso, en tanto encontremos una ruta para la cual se conozca el  $\Delta H$  de cada paso. Esto implica que podemos usar un número relativamente pequeño de mediciones experimentales para calcular  $\Delta H$  de un número enorme de reacciones distintas.

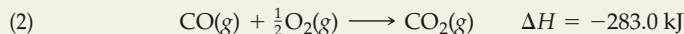
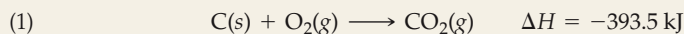
La ley de Hess ofrece una forma útil de calcular cambios de energía que son difíciles de medir directamente. Por ejemplo, no es posible medir directamente la entalpía de combustión del carbono para formar monóxido de carbono. La combustión de 1 mol de carbono con 0.5 mol de  $\text{O}_2$  produce no sólo CO sino también  $\text{CO}_2$ , y queda algo de carbono sin reaccionar. Sin embargo, el carbono sólido y el monóxido de carbono se pueden quemar por completo en  $\text{O}_2$  para producir  $\text{CO}_2$ . Podemos usar los cambios de entalpía de estas reacciones para calcular el calor de combustión de C a CO, como se ilustra con el EJERCICIO TIPO 5.9.



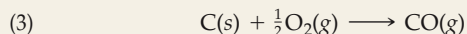
Ejercicios con el CD-ROM  
Triioduro de nitrógeno, Reacción de  
termita  
(Nitrogen Triiodide, Thermite  
Reaction)

**EJERCICIO TIPO 5.9**

La entalpía de combustión de C a  $\text{CO}_2$  es  $-395.5 \text{ kJ/mol C}$ , y la entalpía de combustión de CO a  $\text{CO}_2$  es  $-283.0 \text{ kJ/mol CO}$ :



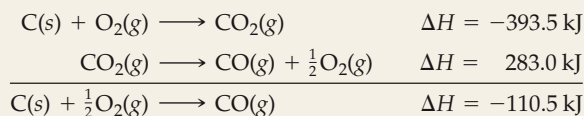
Utilizando estos datos, calcule la entalpía de combustión de C a CO:

**Solución**

**Análisis:** Nos dan dos entalpías de combustión y debemos combinarlas a modo de obtener la entalpía de combustión de un tercer proceso.

**Estrategia:** Manipularemos las dos ecuaciones que nos dan de modo que, al sumarlas, den la reacción deseada. Al mismo tiempo, usaremos la ley de Hess para llevar la contabilidad de los cambios de entalpía de las dos reacciones.

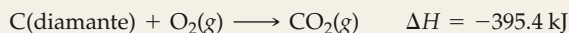
**Resolución:** Para usar las ecuaciones (1) y (2), las acomodamos de modo que C(s) esté en el lado de los reactivos y CO(g) esté en el lado de los productos, como en la reacción objetivo, ecuación (3). Dado que la ecuación (1) tiene C(s) como reactivo, podemos usarla tal como está. Sin embargo, necesitamos voltear al revés la ecuación (2) para que CO(g) sea un producto. Recuerde que cuando invertimos una reacción debemos invertir también el signo de  $\Delta H$ . Acomodamos las dos ecuaciones de modo que puedan sumarse para dar la ecuación deseada:



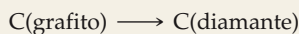
Si sumamos las dos ecuaciones,  $\text{CO}_2(\text{g})$  aparece a ambos lados de la flecha y por tanto se cancela. Asimismo, se elimina  $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  de cada miembro.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

El carbono se halla en dos formas, grafito y diamante. La entalpía de combustión del grafito es de  $-393.5 \text{ kJ/mol}$ , y la del diamante,  $-395.4 \text{ kJ/mol}$ :



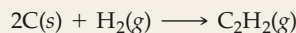
Calcule  $\Delta H$  para la conversión de grafito en diamante:



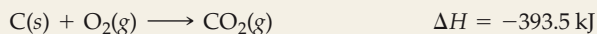
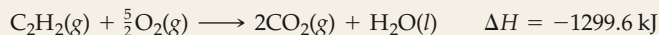
**Respuesta:**  $+1.9 \text{ kJ}$

**EJERCICIO TIPO 5.10**

Calcule  $\Delta H$  para la reacción



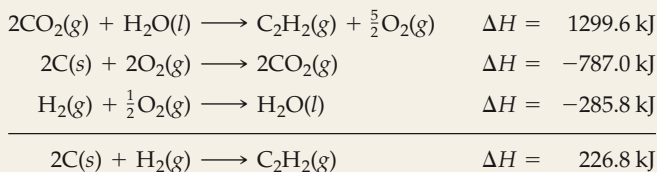
dadas las siguientes reacciones y sus respectivos cambios de entalpía:

**Solución**

**Análisis:** Para calcular el cambio de entalpía de una reacción debe utilizar los datos de los otros tres procesos. Utilizamos esos datos aprovechando la ley de Hess.

**Estrategia:** Sumaremos las tres ecuaciones o sus inversos y multiplicaremos cada una por un coeficiente apropiado, de modo que la ecuación neta sea la de la reacción que nos interesa. Al mismo tiempo, llevaremos la cuenta de los valores de  $\Delta H$ , cambiando su signo si las reacciones se invierten y multiplicándolos por cualesquier coeficientes que se apliquen a la ecuación.

**Resolución:** Puesto que la ecuación objetivo tiene  $C_2H_2$  como producto, invertimos la primera ecuación, cambiando el signo de  $\Delta H$ . Como la ecuación objetivo tiene  $2C(s)$  como reactivo, multiplicamos la segunda ecuación y su  $\Delta H$  por 2. Puesto que la ecuación objetivo tiene  $H_2$  como reactivo, dejamos la tercera ecuación como está. A continuación sumamos las tres ecuaciones y sus cambios de entalpía según la ley de Hess:

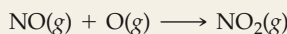


Una vez sumadas las ecuaciones, hay  $2CO_2$ ,  $\frac{5}{2}O_2$ , y  $H_2O$  a ambos lados de la flecha. Éstos se cancelan al escribir la ecuación neta.

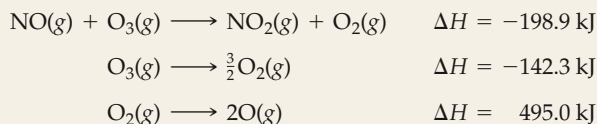
**Comprobación:** El procedimiento debe ser correcto porque obtuvimos la ecuación neta correcta. En casos como éste, hay que repasar las manipulaciones numéricas de los valores de  $\Delta H$  para asegurarse de no haber cometido sin querer un error con los signos.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

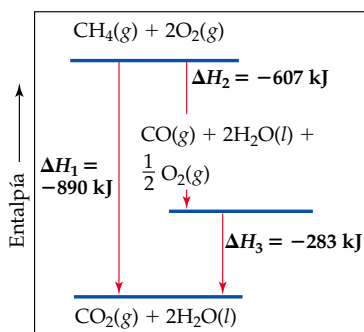
Calcule  $\Delta H$  para la reacción:



dada la información siguiente:



**Respuesta:**  $-304.1 \text{ kJ}$



▲ **Figura 5.21** La cantidad de calor generada por la combustión de 1 mol  $CH_4$  es independiente de si la reacción ocurre en uno o en varios pasos:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ .

En muchos casos, es posible llegar a una reacción dada siguiendo más de una serie de pasos (ecuaciones). ¿El valor final de  $\Delta H$  para una reacción depende de la forma en que la descompongamos para usar la ley de Hesse? Puesto que  $H$  es una función de estado, *siempre obtendremos el mismo valor de  $\Delta H$  para una reacción global, sin importar cuántos pasos utilicemos para llegar a los productos finales*. Por ejemplo, consideremos la reacción de metano ( $CH_4$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) para formar  $CO_2$  y  $H_2O$ . Podemos visualizar la reacción que forma  $CO_2$  directamente, como hicimos antes, o suponer que inicialmente se forma  $CO$ , el cual luego se quema a  $CO_2$ . Estas opciones se comparan en la figura 5.21 ◀. Puesto que  $H$  es una función de estado, ambos caminos *deben* producir el mismo valor de  $\Delta H$ . Es evidente por el diagrama de entalpía que  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ .

## 5.7 Entalpías de formación

Empleando los métodos que acabamos de describir, podemos calcular los cambios de entalpía de una gran cantidad de reacciones a partir de unos cuantos valores de  $\Delta H$  tabulados. Muchos datos experimentales se tabulan según el tipo de proceso. Por ejemplo, existen tablas muy amplias de *entalpías de vaporización* ( $\Delta H$  para convertir líquidos en gases), *entalpías de fusión* ( $\Delta H$  para fundir sólidos), *entalpías de combustión* ( $\Delta H$  para quemar una sustancia en oxígeno), etc. Un proceso de especial importancia que se emplea para tabular datos termoquímicos es la formación de un compuesto a partir de los elementos que lo constituyen. El cambio de entalpía asociado a este proceso se denomina **entalpía de formación** (o *calor de formación*) y se designa con  $\Delta H_f$ , donde el subíndice  $f$  indica que la sustancia se *formó* a partir de sus elementos.

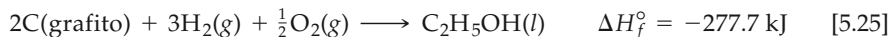
La magnitud de cualquier cambio de entalpía depende de las condiciones de temperatura, presión y estado (gas, líquido, o sólido, forma cristalina) de los reactivos y productos. Para poder comparar las entalpías de diferentes reacciones, es conveniente definir un conjunto de condiciones, llamadas *estado estándar*, en el que se

TABLA 5.3 Entalpías de formación,  $\Delta H_f^\circ$ , a 298 K

Sustancia	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226.7	Cloruro de hidrógeno	$HCl(g)$	-92.30
Amoniaco	$NH_3(g)$	-46.19	Fluoruro de hidrógeno	$HF(g)$	-268.6
Benceno	$C_6H_6(l)$	49.0	Yoduro de hidrógeno	$HI(g)$	25.9
Carbonato de calcio	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Metano	$CH_4(g)$	-74.8
Óxido de calcio	$CaO(s)$	-635.5	Metanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	-393.5	Propano	$C_3H_8(g)$	-103.85
Monóxido de carbono	$CO(g)$	-110.5	Cloruro de plata	$AgCl(s)$	-127.0
Diamante	$C(s)$	1.88	Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Etano	$C_2H_6(g)$	-84.68	Carbonato de sodio	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Etanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Cloruro de sodio	$NaCl(s)$	-410.9
Etileno	$C_2H_4(g)$	52.30	Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273	Agua	$H_2O(l)$	-285.8
Bromuro de hidrógeno	$HBr(g)$	-36.23	Vapor de agua	$H_2O(g)$	-241.8

tabula la mayor parte de las entalpías. El estado estándar de una sustancia es su forma pura a presión atmosférica (1 atm  $\infty$  Sección 10.2) y la temperatura de interés, que por lo regular se escoge como 298 K (25°C). La **entalpía estándar** de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos están en su estado estándar. Denotamos una entalpía estándar como  $\Delta H^\circ$ , donde el superíndice  $^\circ$  indica condiciones de estado estándar.

La **entalpía estándar de formación** de un compuesto,  $\Delta H_f^\circ$ , es el cambio de entalpía de la reacción que forma 1 mol del compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en su estado estándar. Por lo regular informamos los valores de  $\Delta H_f^\circ$ , a 298 K. Si un elemento existe en más de una forma en las condiciones estándar, se usa la forma más estable del elemento para la reacción de formación. Por ejemplo, la entalpía estándar de formación para el etanol,  $C_2H_5OH$ , es el cambio de entalpía para la reacción siguiente:



La fuente elemental de oxígeno es  $O_2$ , no  $O$  ni  $O_3$ , porque  $O_2$  es la forma estable del oxígeno a 298 K y presión atmosférica estándar. Asimismo, la fuente elemental de carbono es grafito y no diamante, porque el primero es la forma más estable (de más baja energía) a 298 K y presión atmosférica estándar (véase el EJERCICIO DE APLICACIÓN 5.9). Asimismo, la forma más estable del hidrógeno en condiciones estándar es  $H_2(g)$ , y ésta es la que se usa como fuente de hidrógeno en la ecuación 5.25.

La estequiometría de las reacciones de formación siempre indica que se produce un mol de la sustancia deseada, como en la ecuación 5.25. Por ello, las entalpías de formación se informan en kJ/mol de la sustancia. En la tabla 5.3  $\blacktriangle$  se dan varias entalpías estándar de formación, y en el Apéndice C se proporciona una tabla más completa. Por definición, *la entalpía estándar de formación de la forma más estable de cualquier elemento es cero*, porque no se requiere una reacción de formación si el elemento ya está en su estado estándar. Así, los valores de  $\Delta H_f^\circ$  para  $C$  (grafito),  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$  y los estados estándar de otros elementos son cero por definición.



Ejercicios con el CD-ROM  
Formación de bromuro de aluminio  
(Formation of Aluminum  
Bromide)

#### EJERCICIO TIPO 5.11

¿Para cuáles de las reacciones siguientes a 25°C el cambio de entalpía representaría una entalpía estándar de formación? Para las otras reacciones, ¿qué cambios habría que efectuar a las condiciones de reacción?

- $2Na(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2O(s)$
- $2K(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2KCl(s)$
- $C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 6C(\text{diamante}) + 6H_2(g) + 3O_2(g)$



**Solución**

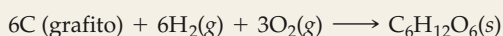
**Análisis:** La entalpía estándar de formación corresponde a una reacción en la que todos los reactivos son elementos en su estado estándar.

**Estrategia:** Para resolver estos problemas, necesitamos examinar cada ecuación para determinar, antes que nada, si en la reacción se forma una sustancia a partir de sus elementos. Después, deberemos determinar si los elementos que reaccionan están en sus estados estándar a 25°C.

**Resolución:** En (a), se forma Na<sub>2</sub>O a partir de los elementos sodio y oxígeno en sus estados correctos, un sólido y un gas, respectivamente. Por tanto, el cambio de entalpía para la reacción (a) corresponde a una entalpía estándar de formación.

En (b), el potasio se da como líquido. Necesitamos cambiarlo a la forma sólida, que es su estado estándar a temperatura ambiente. Además, se forman dos moles de producto, así que el cambio de entalpía de la reacción, tal como está escrita, es el doble de la entalpía estándar de formación de KCl(s).

La reacción (c) no forma una sustancia a partir de sus elementos. Más bien, una sustancia se descompone en sus elementos, así que es preciso invertir la reacción. Además, el elemento carbono se da como diamante, siendo el grafito la forma sólida de más baja energía del carbono a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión. La ecuación que representa correctamente la entalpía de formación de la glucosa a partir de sus elementos es

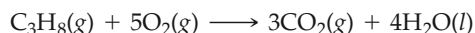
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la ecuación que corresponde a la entalpía estándar de formación del tetracloruro de carbono líquido (CCl<sub>4</sub>).

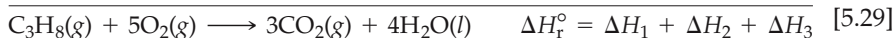
**Respuesta:**  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CCl}_4(\text{l})$

**Empleo de entalpías de formación para calcular entalpías de reacción**

Las tablas de  $\Delta H_f^\circ$ , como las de la tabla 5.3 y el apéndice C, tienen muchos usos importantes. Como veremos en esta sección, podemos usar la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía estándar para cualquier reacción si conocemos los valores de  $\Delta H_f^\circ$  de todos los reactivos y productos. Por ejemplo, consideremos la combustión de propano gaseoso, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(g), con oxígeno para formar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l) en condiciones estándar:



Podemos escribir esta ecuación como la suma de tres reacciones de formación:

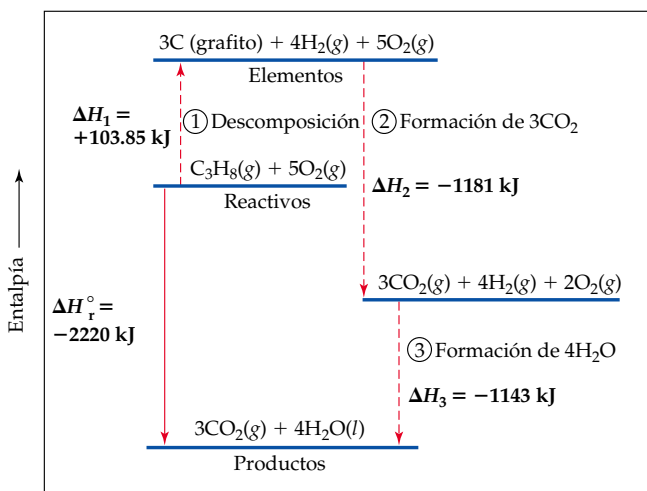


Por la ley de Hess, podemos escribir el cambio de entalpía estándar para la reacción global, ecuación 5.29, como la suma de los cambios de entalpía para los procesos de las ecuaciones 5.26 a 5.28. Después, podemos usar valores de la tabla 5.3 para calcular un valor numérico para  $\Delta H_r^\circ$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] + 3\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \\ &= -(-103.85 \text{ kJ}) + 3(-393.5 \text{ kJ}) + 4(-285.8 \text{ kJ}) = -2220 \text{ kJ} \end{aligned} \quad [5.30]$$

Varios aspectos del cálculo anterior dependen de las pautas que analizamos en la Sección 5.4:

1. La ecuación 5.26 es la inversa de la reacción de formación de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(g). Por consiguiente, el cambio de entalpía para esta reacción es  $-\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})]$ .



◀ **Figura 5.22** Diagrama de entalpía para la combustión de 1 mol de propano gaseoso,  $C_3H_8(g)$ . La reacción global es  $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ . Podemos imaginar que esta reacción ocurre en tres pasos. Primero,  $C_3H_8(g)$  se descompone en sus elementos, de modo que  $\Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ[C_3H_8(g)]$ . Segundo, se forman 3 moles de  $CO_2(g)$ , así que  $\Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ[CO_2(g)]$ . Por último, se forman 4 moles de  $H_2O(l)$ ; por tanto,  $\Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ[H_2O(l)]$ . La ley de Hess nos dice que  $\Delta H_f^\circ\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ . Este mismo resultado está dado por la ecuación 5.28 porque  $\Delta H_f^\circ[O_2(g)] = 0$ .

- La ecuación 5.27 es la reacción de formación de 3 moles de  $CO_2(g)$ . Puesto que la entalpía es una propiedad extensiva, el cambio de entalpía para este paso es  $3\Delta H_f^\circ[CO_2(g)]$ . De forma similar, el cambio de entalpía para la ecuación 5.28 es  $4\Delta H_f^\circ[H_2O(l)]$ . La reacción específica la producción de  $H_2O(l)$ ; hay que tener cuidado de usar el valor de  $\Delta H_f^\circ$  para  $H_2O(l)$ , no el de  $H_2O(g)$ .
- Suponemos que los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada representan moles. Así, para la ecuación 5.29, el valor  $\Delta H_r^\circ = -2220$  kJ representa el cambio de entalpía para la reacción de 1 mol  $C_3H_8$  y 5 mol  $O_2$  para formar 3 mol  $CO_2$  y 4 mol  $H_2O$ . El producto del número de moles y el cambio de entalpía en kJ/mol tiene unidades de kJ: (número de moles)  $\times$  ( $\Delta H_f^\circ$  en kJ/mol) = kJ. Así pues, informamos  $\Delta H_r^\circ$  en kJ.

En la figura 5.22 ▲ se presenta un diagrama de entalpía para la ecuación 5.29, que muestra cómo se puede descomponer en pasos que implican reacciones de formación.

Podemos descomponer cualquier reacción en reacciones de formación tal como hicimos aquí. Al hacerlo, obtenemos el resultado general de que el calor estándar de reacción es la suma de los calores estándar de formación de los productos menos los calores estándar de formación de los reactivos:

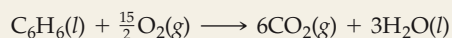
$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) \quad [5.31]$$

El símbolo  $\Sigma$  (sigma) significa "la suma de", y  $n$  y  $m$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción. El primer término de la ecuación 5.31 representa las reacciones de formación de los productos, que se escriben en la dirección "hacia adelante"; es decir, elementos que reaccionan para formar productos. Este término es análogo a las ecuaciones 5.27 y 5.28 del ejemplo anterior. El segundo término representa el inverso de las reacciones de formación de los reactivos, como en la ecuación 5.26, y es por ello que se antepone un signo menos a los valores de  $\Delta H_f^\circ$ .

#### EJERCICIO TIPO 5.12

(a) Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de 1 mol de benceno,  $C_6H_6(l)$ , a  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ . (b) Compare la cantidad de calor producida por la combustión de 1.00 g de propano y la producida por 1.00 g de benceno.

**Solución** (a) Sabemos que en una reacción de combustión interviene  $O_2(g)$  como reactivo. Nuestro primer paso es escribir una ecuación balanceada para la reacción de combustión de 1 mol  $C_6H_6(l)$ :



Podemos calcular  $\Delta H_r^\circ$  para la reacción utilizando la ecuación 5.31 y datos de la tabla 5.3. Recordemos que hay que multiplicar el valor de  $\Delta H_f^\circ$  para cada sustancia de la reacción por el coeficiente estequiométrico de esa sustancia. Recordemos también que  $\Delta H_f^\circ = 0$  para cualquier elemento en su forma más estable en condiciones estándar, de modo que  $\Delta H_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0$ :

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= [6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) + \frac{15}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] \\ &= [6(-393.5 \text{ kJ}) + 3(-285.8 \text{ kJ})] - [(49.0 \text{ kJ}) + \frac{15}{2}(0 \text{ kJ})] \\ &= (-2361 - 857.4 - 49.0) \text{ kJ} \\ &= -3267 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(b) Del ejemplo que resolvimos en el texto, tenemos  $\Delta H_r^\circ = -2220 \text{ kJ}$  para la combustión de 1 mol de propano. En la parte (a) de este ejercicio determinamos que  $\Delta H_r^\circ = -3267 \text{ kJ}$  para la combustión de 1 mol de benceno. Para determinar el calor de combustión por gramo de cada sustancia, utilizamos los pesos moleculares para convertir moles a gramos:

$$\begin{aligned}\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}): & \quad (-2220 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}/44.1 \text{ g}) = -50.3 \text{ kJ/g} \\ \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}): & \quad (-3267 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}/78.1 \text{ g}) = -41.8 \text{ kJ/g}\end{aligned}$$

Tanto el propano como el benceno son hidrocarburos. Por regla general, la energía que se obtiene de la combustión de un gramo de hidrocarburo varía entre 40 y 50 kJ.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

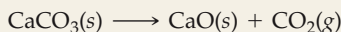
Empleando las entalpías estándar de formación presentadas en la tabla 5.3, calcule el cambio de entalpía para la combustión de 1 mol de etanol:



**Respuesta:**  $-1367 \text{ kJ}$

### EJERCICIO TIPO 5.13

El cambio de entalpía estándar para la reacción



es de 178.1 kJ. A partir de los valores de las entalpías estándar de formación de  $\text{CaO}(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  dados en la tabla 5.3, calcule la entalpía estándar de formación de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos obtener  $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$ .

**Estrategia:** Primero escribimos la expresión del cambio estándar de entalpía para la reacción dada:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

**Resolución:** Insertamos los valores conocidos para obtener

$$178.1 \text{ kJ} = -635.5 \text{ kJ} - 393.5 \text{ kJ} - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

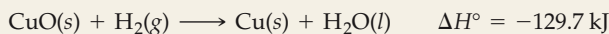
Despejamos  $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$ .

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1207.1 \text{ kJ/mol}$$

**Comprobación:** Cabe esperar que la entalpía de formación de un sólido estable como el carbonato de calcio sea negativa, y así es.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Dada esta entalpía de reacción estándar, utilice las entalpías estándar de formación de la tabla 5.3 para calcular la entalpía estándar de formación de  $\text{CuO}(\text{s})$ :



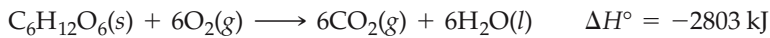
**Respuesta:**  $-156.1 \text{ kJ/mol}$

## 5.8 Alimentos y combustibles

La mayor parte de las reacciones químicas que se utilizan para producir calor son reacciones de combustión. La energía desprendida cuando se quema 1 g de un material se conoce como su **valor energético**. Dado que los valores energéticos representan el calor que se *desprende* en una combustión, son números positivos. El valor energético de cualquier alimento o combustible se puede medir por calorimetría.

## Alimentos

La mayor parte de la energía que el organismo necesita proviene de carbohidratos y grasas. Los carbohidratos se descomponen en los intestinos para dar glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ , que es soluble en la sangre y en el cuerpo humano se conoce como azúcar de la sangre. La glucosa es transportada por la sangre a las células, donde reacciona con  $O_2$  en una serie de pasos para producir finalmente  $CO_2(g)$ ,  $H_2O(l)$  y energía:



La descomposición de los carbohidratos es rápida, así que el cuerpo puede disponer rápidamente de su energía. Sin embargo, el cuerpo sólo almacena una pequeña cantidad de carbohidratos. El valor energético medio de los carbohidratos es de 17 kJ/g (4 kcal/g).

Al igual que los carbohidratos, las grasas producen  $CO_2$  y  $H_2O$  tanto en su metabolismo como en su combustión en una bomba calorimétrica. La reacción de tristearina,  $C_{57}H_{110}O_6$ , típica, es la siguiente:



El cuerpo aprovecha la energía química de los alimentos para mantener la temperatura del cuerpo (véase el recuadro “La química y la vida” de la Sección 5.5), para contraer los músculos y para construir y reparar tejidos. Toda la energía en exceso se almacena como grasas. Las grasas son idóneas como reservas de energía en el cuerpo por al menos dos razones: (1) Son insolubles en agua, lo que facilita su almacenamiento en el cuerpo; y (2) producen más energía por gramo que las proteínas o los carbohidratos, lo que las convierte en fuentes de energía más eficientes en cuanto a masa. El valor energético medio de las grasas es de 38 kJ/g (9 kcal/g).

El metabolismo de proteínas en el organismo produce menos energía que la combustión en un calorímetro porque los productos son diferentes. Las proteínas contienen nitrógeno, que en la bomba calorimétrica se desprende como  $N_2$ . En el cuerpo, el nitrógeno se elimina principalmente como urea,  $(NH_2)_2CO$ . El cuerpo utiliza las proteínas principalmente como materiales de construcción para las paredes de los órganos, la piel, el pelo, los músculos y demás. En promedio, el metabolismo de las proteínas produce 17 kJ/g (4 kcal/g), lo mismo que los carbohidratos.

En la tabla 5.4 ▼ se muestran los valores energéticos de diversos alimentos comunes. Las etiquetas de los alimentos envasados indican las cantidades de carbohidratos, grasas y proteínas que contiene una porción promedio, así como el valor energético de la porción (Figura 5.23 ►). La cantidad de energía que requiere el cuerpo varía considerablemente dependiendo de factores como el peso corporal, la edad y la actividad muscular. Se requiere aproximadamente 100 kJ por kilogramo de peso corporal al día para mantener el cuerpo funcionando en un nivel mínimo. Una per-



▲ **Figura 5.23** Las etiquetas de los alimentos procesados contienen información sobre las cantidades de diferentes nutrientes en una porción representativa.

**TABLA 5.4** Composición y valor energético de algunos alimentos comunes

	Composición aproximada (% en masa)			Valor energético	
	Carbohidratos	Grasa	Proteínas	kJ/g	kcal/g(Cal/g)
Carbohidratos	100	–	–	17	4
Grasas	–	100	–	38	9
Proteínas	–	–	100	17	4
Manzanas	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Cerveza <sup>a</sup>	1.2	–	0.3	1.8	0.42
Pan	52	3	9	12	2.8
Queso	4	37	28	20	4.7
Huevos	0.7	10	13	6.0	1.4
Caramelo de leche	81	11	2	18	4.4
Judías verdes, ejotes	7.0	–	1.9	1.5	0.38
Carne molida,					
hamburguesa	–	30	22	15	3.6
Leche (entera)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Maní (cacahuate)	22	39	26	23	5.5

<sup>a</sup> Las cervezas suelen contener 3.5% de etanol, que tiene valor energético.

sona ordinaria de 70 kg gasta unos 800 kJ/h al efectuar trabajo ligero, como caminata lenta o trabajo de jardinería ligera. La actividad vigorosa, como la carrera, suele requerir 2000 kJ/h o más. Cuando el contenido energético de nuestros alimentos excede la energía que gastamos, el cuerpo almacena el excedente como grasa.

#### EJERCICIO TIPO 5.14

Las verduras como el apio contienen carbohidratos en forma de almidón y celulosa. Estos dos tipos de carbohidratos tienen prácticamente el mismo valor energético, medido por combustión en un calorímetro. Sin embargo, cuando comemos apio, nuestro cuerpo sólo obtiene valor energético del almidón. ¿Qué concluimos acerca de la diferencia entre el almidón y la celulosa como alimentos?

**Solución** Si la celulosa no proporciona valor alimenticio, debemos concluir que el cuerpo no la convierte en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , como hace con el almidón. Una pequeña pero crucial diferencia entre las estructuras del almidón y la celulosa explica por qué sólo el almidón se descompone en glucosa en el organismo. La celulosa pasa por el aparato digestivo sin sufrir cambios químicos importantes. Sirve como fibra en la dieta, pero no proporciona valor energético.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La etiqueta nutrimental de un frasco de aceite de canola indica que 10 g del aceite tiene un valor energético de 86 kcal. Una etiqueta similar en un frasco de jarabe para panqueques indica que 60 mL (unos 60 g) tiene un valor energético de 200 kcal. Explique la diferencia.

**Respuesta:** El aceite tiene un valor energético de 8.6 kcal/g, mientras que el jarabe tiene un valor energético aproximado de 3.3 kcal/g. El valor energético más alto del aceite se debe a que es prácticamente grasa pura, mientras que el jarabe es una disolución de azúcares (carbohidratos) en agua. El aceite tiene un valor energético más alto por gramo; además, los carbohidratos del jarabe están diluidos por el agua.

#### EJERCICIO TIPO 5.15

(a) Una porción de 28 g (1 oz) de un popular cereal para el desayuno servido con 120 mL de leche descremada proporciona 8 g de proteína, 26 g de carbohidratos y 2 g de grasa. Usando los valores energéticos medios de estos tipos de sustancias, estime la cantidad de energía alimentaria que contiene esta porción. (b) Una persona de peso promedio gasta unas 100 Cal/mi al correr o trotar. ¿Cuántas porciones de este cereal satisfacen las necesidades de valor energético para correr 3 millas?

**Solución (a) Análisis:** El valor alimenticio total de la porción será la suma de los valores alimenticios de las proteínas, los carbohidratos y las grasas.

**Estrategia:** Nos dan la masa de proteínas, carbohidratos y grasas que contiene la porción de cereal. Podemos usar los datos de la tabla 5.4 para convertir estas masas en sus valores energéticos, que después sumaremos para obtener la energía alimentaria total:

**Resolución:**

$$(8 \text{ g de proteína}) \left( \frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g de proteína}} \right) + (26 \text{ g de carbohidrato}) \left( \frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g de carbohidrato}} \right) + (2 \text{ g de grasa}) \left( \frac{38 \text{ kJ}}{1 \text{ g de grasa}} \right) = 650 \text{ kJ (con dos cifras significativas)}$$

Esto corresponde a 160 kcal:

$$(650 \text{ kJ}) \left( \frac{1 \text{ kcal}}{4.18 \text{ kJ}} \right) = 160 \text{ kcal}$$

Recuerde que la Caloría de la dieta equivale a 1 kcal. Así, la porción suministra 160 Cal.

(b) **Análisis:** Aquí enfrentamos el problema inverso, calcular la cantidad de alimento que proporciona una cantidad específica de valor alimenticio en calorías.

**Estrategia:** El enunciado del problema proporciona un factor de conversión entre Calorías y millas. La respuesta de la parte (a) nos proporciona un factor de conversión entre porciones y Calorías.

**Resolución:** Podemos usar estos factores en un análisis dimensional directo para determinar el número de porciones requeridas, redondeado a enteros:

$$\text{Porciones} = (3 \text{ mi}) \left( \frac{100 \text{ Cal}}{1 \text{ mi}} \right) \left( \frac{1 \text{ porción}}{160 \text{ Cal}} \right) = 2 \text{ porciones}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) Las habichuelas rojas secas contienen 62% de carbohidratos, 22% de proteínas y 1.5% de grasa. Estime el valor energético de estas leguminosas. (b) Las actividades muy ligeras, como leer o ver televisión, gastan cerca de 7 kJ/min. ¿Cuántos minutos de tal actividad pueden mantenerse con la energía que proporciona una porción de sopa de fideos con pollo que contiene 13 g de proteínas, 15 g de carbohidratos y 5 g de grasas?

**Respuestas:** (a) 15 kJ/g; (b) 95 min.

**Combustibles**

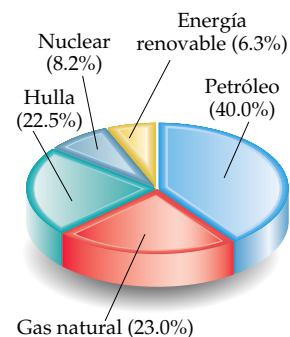
En la tabla 5.5 ▼ se comparan las composiciones elementales y los valores energéticos de varios combustibles comunes. Durante la combustión completa de combustibles, el carbono se convierte en  $\text{CO}_2$  y el hidrógeno se convierte en  $\text{H}_2\text{O}$ , ambos compuestos con entalpías de formación negativas grandes. En consecuencia, cuanto mayor sea el porcentaje de carbono e hidrógeno en un combustible, mayor será su valor energético. Comparemos, por ejemplo, las composiciones y los valores energéticos de la hulla bituminosa y la madera. La hulla tiene un valor energético más alto por su mayor contenido de carbono.

**TABLA 5.5** Valor energético y composición de algunos combustibles comunes

	Composición elemental aproximada (% en masa)			Valor energético (kJ/g)
	C	H	O	
Madera (pino)	50	6	44	18
Hulla de antracita (Pennsylvania)	82	1	2	31
Hulla bituminosa (Pennsylvania)	77	5	7	32
Carbón	100	0	0	34
Petróleo crudo (Texas)	85	12	0	45
Gasolina	85	15	0	48
Gas natural	70	23	0	49
Hidrógeno	0	100	0	142

En el 2000, Estados Unidos consumió  $1.03 \times 10^{17}$  kJ de energía. Este valor corresponde a un consumo diario medio de energía por persona de  $1.0 \times 10^6$  kJ, cantidad unas 100 veces mayor que las necesidades de energía alimentaria per cápita. La sociedad estadounidense es muy intensiva en energía. Aunque sus habitantes sólo representan el 4.5% de la población mundial, ese país representa casi la cuarta parte del consumo total de energía en el mundo. La figura 5.24 ► ilustra las fuentes de esa energía.

La hulla, el petróleo y el gas natural, que son las principales fuentes de energía de la sociedad estadounidense, se conocen como **combustibles fósiles**. Todos ellos se han formado a lo largo de millones de años por la descomposición de plantas y animales, y se están agotando con mucha mayor rapidez de lo que se forman. El **gas natural** consiste en hidrocarburos gaseosos, compuestos de hidrógeno y carbono; contiene primordialmente metano ( $\text{CH}_4$ ) con pequeñas cantidades de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Ya determinamos el valor energético del propano en el EJERCICIO TIPO 5.12. El **petróleo** es un líquido formado por cientos de compuestos. La mayor parte de estos compuestos son hidrocarburos, y el resto consiste casi exclusivamente en compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno. La **hulla**, que es sólida, contiene hidrocarburos de alto peso molecular, así como compuestos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno. La hulla es el combustible fósil más abundante; constituye 80% de las reservas de combustibles fósiles de Estados Unidos y 90% de las reservas mundiales. Sin embargo, el uso de la hulla presenta varios problemas. La hulla es una mezcla compleja de sustancias, y contiene componentes que producen contaminación atmosférica. Cuando se quema hulla, el azufre que contiene se convierte principalmente en dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , un contaminante muy problemático del aire. Al ser la hulla un sólido, su recuperación de depósitos subterráneos es costosa y a menudo peligrosa. Además, los depósitos de hulla no siempre están cerca de los lugares de alto consumo de energía, así que los costos de transporte pueden ser sustanciales.



▲ **Figura 5.24** Fuentes de la energía consumida en Estados Unidos. En el 2000, ese país consumió un total de  $1.0 \times 10^{17}$  kJ de energía.

Una forma prometedora de aprovechar las reservas de hulla es usarlas para producir una mezcla de hidrocarburos gaseosos llamada *singas* (“gas sintético”). En este proceso, llamado *gasificación de hulla*, la hulla suele pulverizarse y tratarse con vapor de agua supercalentado. Los compuestos que contienen azufre, el agua y el dióxido de carbono se pueden separar de los productos, dejando una mezcla de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  gaseosos, todos los cuales tienen valores energéticos elevados:



Al ser gaseoso, el *singas* puede transportarse por tubería. Además, al eliminarse gran parte del azufre de la hulla durante el proceso de gasificación, la combustión de *singas* produce menos contaminación atmosférica que la quema de hulla. Por estas razones, la conversión de la hulla y el petróleo en combustibles “más limpios” como *singas* e hidrógeno es un área de investigación muy activa en química e ingeniería.

### Otras fuentes de energía

La *energía nuclear* es energía que se desprende cuando se rompen o se fusionan los núcleos de los átomos. Actualmente, se está usando energía nuclear para producir cerca de 22% de la electricidad que se consume en Estados Unidos; esto representa cerca de 8% de la producción total de energía de ese país (Figura 5.24). En teoría, la energía nuclear no produce las emisiones contaminantes que son una de las principales desventajas de la generación de energía a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, las plantas nucleares producen desechos radiactivos, y es por ello que su uso ha sido tema de fuertes controversias. Analizaremos los problemas relacionados con la producción de energía nuclear en el capítulo 21.

Los combustibles fósiles y la energía nuclear son fuentes *no renovables* de energía; la energía proviene de sustancias que son recursos limitados y que se están consumiendo a un ritmo mucho mayor que el de su regeneración. Tarde o temprano, esos combustibles se agotarán, aunque las predicciones respecto a cuándo sucederá eso varían mucho. Dado que el agotamiento de las fuentes no renovables de energía es inevitable, se están investigando intensamente fuentes de **energía renovable**, que básicamente son inagotables. Dichas fuentes incluyen la *energía solar*, la *energía eólica* del viento, captada por “molinos” gigantes, la *energía geotérmica* del calor contenido en la masa de la Tierra, la *energía hidroeléctrica* de los ríos y la *energía de biomasa* de los cultivos, como árboles y maíz, y de los desechos biológicos. Actualmente, las fuentes renovables abastecen cerca de 6.3% de la energía consumida cada año en EE UU, siendo las fuentes hidroeléctricas (3.7%) y de biomasa (2.9%) los principales contribuyentes.

La satisfacción de nuestras necesidades futuras de energía sin duda dependerá de que desarrollemos tecnologías para aprovechar con mayor eficiencia la energía solar. La energía solar es la fuente de energía más grande del mundo. En un día despejado, cerca de 1 kJ de energía solar incide sobre cada metro cuadrado de la superficie terrestre cada segundo. La energía solar que incide sobre sólo el 0.1% del territorio estadounidense equivale a toda la energía que esta nación utiliza actualmente. Es difícil aprovechar esta energía porque está diluida (distribuida sobre un área muy amplia) y fluctúa con el tiempo y las condiciones atmosféricas. El uso eficaz de la energía solar dependerá de la invención de alguna forma de almacenar la energía recolectada para utilizarse posteriormente. Cualquier forma práctica de lograr esto seguramente implicará el uso de un proceso químico endotérmico que después pueda revertirse para liberar calor. Una reacción de este tipo es la siguiente:



Esta reacción procede en la dirección hacia adelante a altas temperaturas, que pueden obtenerse en un horno solar. El  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  formados en la reacción podrían almacenarse y hacerse reaccionar después, y el calor liberado podría aprovecharse para realizar trabajo útil.

Una encuesta efectuada hace unos 20 años en el Centro EPCOT de Walt Disney reveló que casi el 30% de los visitantes esperaba que para el año 2000 la energía solar fuera la principal fuente de energía de Estados Unidos. El futuro de la energía



## La química en acción El automóvil híbrido

Los automóviles híbridos que están saliendo a la venta son una excelente ilustración de la interconvertibilidad de la energía. Esos automóviles pueden operar con gasolina o electricidad. Los llamados “híbridos completos” son autos que pueden operar exclusivamente con la energía de sus baterías a bajas velocidades. El Honda Insight (Figura 5.25 ▼) es un auto híbrido completo que rinde 61 millas por galón de gasolina en la ciudad. Este tipo de automóviles posee un motor eléctrico que puede impulsar el vehículo a velocidades bajas. La mejor forma de describir los autos “híbridos moderados” es como motores de gasolina apoyados por electricidad. Tanto General Motors como Ford han anunciado estrategias para ofrecer motores apoyados por electricidad para casi todos los modelos a partir de 2003.

Los automóviles híbridos cabales son más eficientes que los híbridos moderados, pero su producción cuesta más y requieren más avances tecnológicos que las versiones moderadas. En los próximos años, es muy probable que los híbridos moderados se produzcan y vendan más ampliamente. Veamos cómo funcionan y en qué principios termodinámicos interesantes se basan.

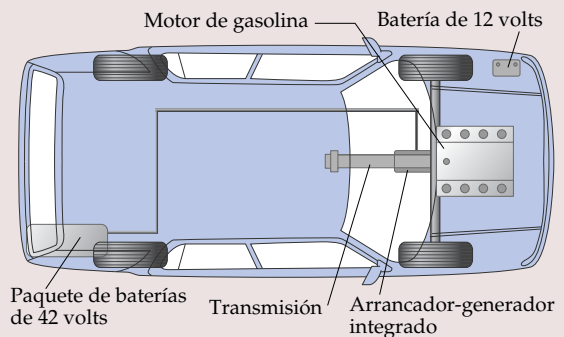
La figura 5.26 ▼ muestra un diagrama esquemático del sistema de potencia de un automóvil híbrido moderado. Además de la batería de 12 volts que tienen los autos convencionales, el híbrido lleva un paquete de baterías de 42 volts. La electricidad de este paquete no se usa para impulsar directamente el vehículo; un motor eléctrico capaz de hacerlo, como el que tienen los híbridos cabales, requiere entre 150 y 300 volts. En los autos híbridos moderados, la fuente extra de electricidad se utiliza para operar diversos accesorios que de otro modo se operarían con energía del motor de gasolina, como la bomba

de agua, la dirección asistida y los sistemas de aire. Para ahorrar energía, cuando el auto se detiene, el motor se apaga, y arranca automáticamente cuando el conductor pisa el acelerador. Esto ahorra el combustible que se gasta en mantener al motor operando en vacío en los semáforos y otras ocasiones en que se detiene el vehículo.

Lo que se busca es que el sistema eléctrico adicional ayude a aprovechar el combustible de forma más eficiente. La batería extra, por cierto, no tiene que recargarse con una fuente externa de electricidad. ¿De dónde proviene, entonces, la mayor eficiencia del uso del combustible? Es obvio que, para que la batería pueda seguir operando los dispositivos auxiliares como la bomba de agua, tiene que recargarse. Podemos verlo de esta manera: la fuente de la electricidad que la batería produce es una reacción química. Por tanto, recargar la batería representa una conversión de energía mecánica en energía potencial química. La batería se recarga en parte por la acción de un alternador, que es impulsado por el motor y produce un voltaje. En los autos híbridos moderados, el sistema de frenado es una fuente adicional de energía mecánica para recargar las baterías. En un auto convencional, cuando se acciona el freno, las balatas de las ruedas convierten la energía cinética del auto en calor, así que no se efectúa ningún trabajo útil. En el automóvil híbrido, una parte de la energía cinética del vehículo se utiliza para recargar la batería cuando se aplican los frenos. Así, la energía que de otra manera se disiparía en forma de calor se convierte parcialmente en trabajo útil. En total, se espera que los autos híbridos moderados ahorren entre el 10 y el 20% del combustible que requieren los automóviles convencionales similares.



▲ **Figura 5.25** El Honda Insight, un automóvil híbrido en el que la potencia para impulsar el vehículo y sus accesorios proviene tanto de baterías como de un motor de gasolina.



▲ **Figura 5.26** Diagrama esquemático de un auto híbrido moderado. El paquete de baterías de 42 volts suministra energía para operar varios accesorios. Se recarga con el motor y el sistema de frenado.

solar ha resultado ser muy parecido al Sol mismo: grande y brillante, pero más lejos de lo que parece. No obstante, se han logrado avances importantes en años recientes. Tal vez la forma más directa de aprovechar la energía del Sol es convertirla directamente en electricidad empleando dispositivos fotovoltaicos, también llamados *celdas solares*. Las eficiencias de la conversión de energía solar por medio de tales dispositivos han aumentado drásticamente durante los últimos años gracias a los intensos esfuerzos de investigación. Los dispositivos fotovoltaicos son indispensables para abastecer de energía a la estación espacial. Sin embargo, algo que interesa más a quienes vivimos en la Tierra es que los costos unitarios de los tableros solares han estado bajando continuamente, al tiempo que su eficiencia ha mostrado incrementos



impresionantes. Gracias a esto, los dispositivos fotovoltaicos se están volviendo prácticos para la generación a gran escala de energía útil en la superficie terrestre. En California, las empresas y hogares que instalan tableros solares en el techo pueden recibir crédito por electricidad que se alimenta directamente a la red municipal. Ahora que el año 2000 ha quedado atrás, ¿cuándo cree el lector que la energía solar se convertirá en una fuente principal de energía para Estados Unidos?

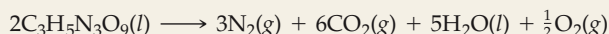
### EJERCICIO INTEGRADOR

La trinitroglicerina,  $C_3H_5N_3O_9$ , (mejor conocida como nitroglicerina) se ha usado mucho como explosivo. Alfred Nobel la usó para fabricar dinamita en 1866. Resulta un tanto sorprendente que también se le use como medicina, para aliviar la angina de pecho (dolores causados por el bloqueo parcial de las arterias que llegan al corazón) al dilatar los vasos sanguíneos. La entalpía de descomposición de la trinitroglicerina a 1 atmósfera de presión y  $25^\circ C$  para formar nitrógeno gaseoso, dióxido de carbono gaseoso, agua líquida y oxígeno gaseoso es de  $-1541.4 \text{ kJ/mol}$ . (a) Escriba una ecuación química balanceada para la descomposición de trinitroglicerina. (b) Calcule el calor estándar de formación de la trinitroglicerina. (c) Una dosis estándar de nitroglicerina para aliviar la angina de pecho es de  $0.60 \text{ mg}$ . Suponiendo que tarde o temprano el cuerpo quema totalmente esa muestra (aunque de forma no explosiva) para dar nitrógeno gaseoso, dióxido de carbono gaseoso y agua líquida, ¿cuántas calorías se liberan? (d) Una forma común de la trinitroglicerina se funde alrededor de los  $3^\circ C$ . Con base en esta información y en la fórmula de la sustancia, ¿cabe esperar que sea un compuesto molecular o iónico? Explique. (e) Describa las diversas conversiones de formas de energía que se dan cuando la trinitroglicerina se usa como explosivo para romper laderas rocosas durante la construcción de carreteras.

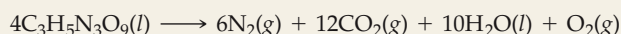
**Solución** (a) La forma general de la reacción que debemos balancear es



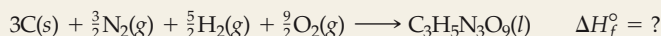
La balanceamos de la forma acostumbrada. Para obtener un número par de átomos de nitrógeno en el miembro izquierdo, multiplicamos la fórmula de  $C_3H_5N_3O_9$  por 2. Así, tenemos 6 mol de  $CO_2(g)$  y 5 mol de  $H_2O(l)$ . Todo está balanceado excepto el oxígeno. Tenemos un número impar de átomos de oxígeno en el miembro derecho. Podemos balancear el oxígeno si usamos  $\frac{1}{2}$  mol de  $O_2(g)$  en ese miembro:



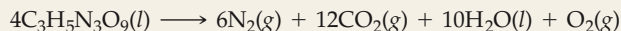
Multiplicamos toda la ecuación por 2 para que todos los coeficientes sean enteros:



(b) El calor de formación es el cambio de entalpía de la ecuación química balanceada:



Podemos obtener el valor de  $\Delta H_f^\circ$  con base en la ecuación para la descomposición de la trinitroglicerina:



El cambio de entalpía en esta reacción es de  $4(-1541.4 \text{ kJ}) = -6155.6 \text{ kJ}$ . [Necesitamos multiplicar por 4 porque hay cuatro moles de  $C_3H_5N_3O_9(l)$  en la ecuación balanceada.] Este cambio de entalpía está dado por las sumas de los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos, cada uno multiplicado por su coeficiente en la ecuación balanceada:

$$-6155.6 \text{ kJ} = \{6\Delta H_f^\circ(N_2(g)) + 12\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 10\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) + \Delta H_f^\circ(O_2(g))\} - 4\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l)).$$

Los valores de  $\Delta H_f^\circ$  para  $N_2(g)$  y  $O_2(g)$  son cero, por definición. Buscamos en la tabla 5.3 los valores para  $H_2O(l)$  y  $CO_2(g)$  y vemos que

$$-6155.6 \text{ kJ} = 12(-393.5 \text{ kJ}) + 10(-285.8) - 4\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l))$$

$$\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l)) = -353.6 \text{ kJ/mol}$$

(c) Sabemos que, al quemarse, un mol de  $C_3H_5N_3O_9(l)$  produce  $1541.4 \text{ kJ}$ . Necesitamos calcular cuántos moles de  $C_3H_5N_3O_9(l)$  hay en  $0.60 \text{ mg}$ :

$$0.60 \times 10^{-3} \text{ g } C_3H_5N_3O_9 \left( \frac{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9}{227 \text{ g } C_3H_5N_3O_9} \right) \left( \frac{1541.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9} \right) = 4.1 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4.1 \text{ J}$$

(d) Dado que la trinitroglicerina se funde a una temperatura más baja que la ambiente, cabe esperar que sea un compuesto molecular. Con algunas excepciones, las sustancias iónicas son materiales duros, cristalinos, que se funden a temperatura elevada. (∞ Secciones 2.5 y 2.6) También, la fórmula molecular sugiere que probablemente se trata de una sustancia molecular. Todos los elementos que la componen son no metales.

(e) La energía almacenada en la trinitroglicerina es energía potencial química. Cuando la sustancia reacciona explosivamente en aire, forma sustancias como dióxido de carbono, agua y nitrógeno gaseoso, cuya energía potencial es menor. Durante la transformación química, se desprende energía en forma de calor; los productos de reacción gaseosos están muy calientes. Esta elevada energía térmica se transfiere al entorno; los gases se expanden contra el entorno, que podría consistir en materiales sólidos. Se efectúa trabajo al desplazarse los materiales sólidos e impartirles energía cinética. Por ejemplo, un trozo de roca podría salir despedido hacia arriba. Ha adquirido energía cinética por transferencia de energía desde los gases calientes en expansión. Al ascender la roca, su energía cinética se transforma en energía potencial. En algún momento, volverá a adquirir energía cinética al caer hacia el suelo. Cuando choque con el suelo, su energía cinética se convertirá en su mayor parte en energía térmica, aunque podría efectuar también algo de trabajo sobre el entorno.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 5.1** La **termodinámica** es el estudio de la energía y sus transformaciones. En este capítulo nos hemos concentrado en la **termoquímica**, las transformaciones de la energía —principalmente el calor— durante las reacciones químicas.

Un objeto puede poseer energía en dos formas: la **energía cinética** es la energía debida al movimiento del objeto y la **energía potencial** es la energía que un objeto posee en virtud de su posición relativa a otros objetos. Por ejemplo, un electrón en movimiento cerca de un protón tiene energía cinética gracias a su movimiento y energía potencial gracias a su atracción electrostática por el protón. La unidad SI de la energía es el **joule (J)**:  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ . Otra unidad de energía común es la **caloría (cal)**, que se definió originalmente como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de 1 g de agua en  $1^\circ\text{C}$ :  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ .

Para estudiar las propiedades termodinámicas, definimos una cantidad específica de materia como el **sistema**. Todo lo que está afuera del sistema es el **entorno**. Un sistema cerrado puede intercambiar energía, pero no materia, con el entorno. Se puede transferir energía entre el sistema y el entorno en forma de trabajo o calor. **Trabajo** es la energía que se invierte en mover un objeto contra una **fuerza**. **Calor** es la energía que se transfiere desde un objeto más caliente a uno más frío. En termodinámica, definimos la **energía** como la capacidad para efectuar trabajo o transferir calor.

**Sección 5.2** La **energía interna** de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. La energía interna de un sistema puede cambiar a causa de la transferencia de energía entre el sistema y su entorno. La **primera ley de la termodinámica**, que también se denomina ley de la conservación de la energía, dice que el cambio en la energía interna de un sistema,  $\Delta E$ , es la suma del calor,  $q$ , transferido hacia o desde el sistema y el trabajo,

$w$ , efectuado por o sobre el sistema:  $\Delta E = q + w$ . Tanto  $q$  como  $w$  tienen un signo que indica la dirección de transferencia de la energía. Si se transfiere calor del entorno al sistema,  $q > 0$ . Asimismo, cuando el entorno efectúa trabajo sobre el sistema,  $w > 0$ . En un proceso **endotérmico**, el sistema absorbe calor del entorno; en un proceso **exotérmico**, se libera calor del sistema al entorno.

La energía interna,  $E$ , es una **función de estado**. El valor de cualquier función de estado depende sólo del estado o condición del sistema, y no de los detalles de cómo el sistema llegó a tal estado. La temperatura de una sustancia también es una función de estado. El calor,  $q$ , y el trabajo,  $w$ , no son funciones de estado; su valor depende de la forma específica en que un sistema cambia de estado.

**Secciones 5.3 y 5.4** Cuando se produce o consume un gas durante una reacción química que se efectúa a presión constante, el sistema podría efectuar **trabajo de presión-volumen** contra la presión del entorno. Por ello, definimos una nueva función de estado llamada **entalpía**,  $H$ , que es importante en termoquímica. En los sistemas en que sólo se efectúa trabajo de presión-volumen debido a gases, el cambio de entalpía del sistema,  $\Delta H$ , es igual al calor ganado o perdido por el sistema a presión constante. En un proceso endotérmico,  $\Delta H > 0$ ; en un proceso exotérmico,  $\Delta H < 0$ .

Todas las sustancias tienen una entalpía característica. En un proceso químico, la **entalpía de reacción** es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos:  $\Delta H_r = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$ . Las entalpías de reacción siguen ciertas reglas sencillas: (1) La entalpía es una propiedad extensiva, así que la entalpía de reacción es proporcional a la cantidad de reactivo que reacciona. (2) Si invertimos una reacción, cambia el signo de  $\Delta H$ . (3) La entalpía de una reacción depende de los estados físicos de los reactivos y los productos.

**Sección 5.5** La cantidad de calor transferido entre el sistema y el entorno se mide experimentalmente por **calorimetría**. Un **calorímetro** mide el cambio de temperatura que acompaña a un proceso. El cambio de temperatura de un calorímetro depende de su **capacidad calorífica**, la cantidad de calor requerida para elevar su temperatura en 1 K. La capacidad calorífica de un mol de una sustancia pura es su **capacidad calorífica molar**; para 1 g de la sustancia, usamos el término **calor específico**. El agua tiene un calor específico muy alto, 4.18 J/g·K. La cantidad de calor,  $q$ , absorbido por una sustancia es el producto de su calor específico, su masa y su cambio de temperatura:  $q = (\text{calor específico}) \times (\text{gramos de sustancia}) \times \Delta T$ .

Si un experimento de calorimetría se efectúa a presión constante, el calor transferido es una medida directa de la entalpía de la reacción. La calorimetría a volumen constante se lleva a cabo en un recipiente de volumen fijo llamado **bomba calorimétrica**. Estos dispositivos se usan para medir el calor desprendido en reacciones de combustión. El calor transferido en condiciones de volumen constante es igual a  $\Delta E$ . Sin embargo, es posible aplicar correcciones a los valores de  $\Delta E$  para obtener entalpías de combustión.

**Sección 5.6** Puesto que la entalpía es una función de estado,  $\Delta H$  sólo depende de los estados inicial y final del sistema. Así, el cambio de entalpía de un proceso es el mismo, sea que el proceso se lleve a cabo en un paso o en una serie de pasos. La **ley de Hess** dice que si una reacción se efectúa en una serie de pasos,  $\Delta H$  para la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos. Por tanto, podremos calcular  $\Delta H$  para cualquier proceso en tanto podamos escribir el proceso como una serie de pasos para los cuales se conoce  $\Delta H$ .

**Sección 5.7** La **entalpía de formación**,  $\Delta H_f^\circ$ , de una sustancia es el cambio de entalpía para la reacción en la que la sustancia se forma a partir de sus elementos constituyentes. La **entalpía estándar** de una reacción,  $\Delta H^\circ$ , es el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos están a una presión de 1 atm y a una temperatura específica, que por lo regular es 298 K (25°C). Combinando estas ideas, la **entalpía estándar de formación**,  $\Delta H_f^\circ$ , de una sustancia es el cambio de entalpía para la reacción que forma 1 mol de la sustancia a partir de sus elementos con todos los reactivos y productos a una presión de 1 atm y usualmente 298 K. Para cualquier elemento en su estado más estable a 298 K y 1 atm,  $\Delta H_f^\circ = 0$ . El cambio de entalpía estándar de cualquier reacción se puede calcular fácilmente a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

**Sección 5.8** El **valor energético** de una sustancia es el calor desprendido cuando se quema 1 g de la sustancia. Los diferentes tipos de alimentos tienen valores energéticos distintos y diferente capacidad para almacenarse en el cuerpo. Los combustibles de uso más común son los hidrocarburos que se encuentran como **combustibles fósiles**, como **gas natural**, **petróleo** y **hulla**. La hulla es el combustible fósil más abundante, pero el azufre presente en la mayor parte de las hullas contamina el aire. La gasificación de la hulla es una posible forma de aprovechar los recursos existentes como fuentes de energía más limpia. Las fuentes de **energía renovable** incluyen la energía solar, la eólica, la de biomasa y la hidroeléctrica. Estas fuentes son en esencia inagotables y adquirirán mayor importancia conforme se agoten los combustibles fósiles.

## Ejercicios

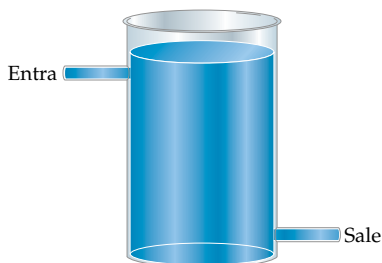
### Naturaleza de la energía

- ¿En qué dos formas puede estar la energía que tiene un objeto? ¿En qué difieren esas dos formas?
- Suponga que lanza una pelota de tenis hacia arriba. (a) ¿La energía cinética de la pelota aumenta o disminuye conforme asciende? (b) ¿Qué sucede con la energía potencial de la pelota conforme ésta asciende? (c) Si se impartiera la misma cantidad de energía a una esfera del mismo tamaño que la pelota de tenis, pero con el doble de masa, ¿qué altura alcanzaría en comparación con la pelota de tenis? Explique sus respuestas.
- (a) Calcule la energía cinética en joules de una pelota de golf de 45 g que se mueve a 61 m/s. (b) Convierta esta energía a calorías. (c) ¿Qué sucede con esta energía cuando la pelota cae en una trampa de arena?
- (a) ¿Qué energía cinética en joules tiene una motocicleta de 950 lb que avanza a 68 mph? (b) ¿En qué factor cambiará la energía cinética si la velocidad de la motocicleta baja a 34 mph? (c) ¿Qué sucede con la energía cinética de la motocicleta cuando su conductor frena hasta detenerla?

- En muchos trabajos de ingeniería es común usar la unidad térmica británica (Btu). Una Btu es la cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de 1 lb de agua en 1°F. ¿Cuántos joules hay en una Btu?
- El watt es una unidad de potencia (la rapidez de cambio de la energía) igual a 1 J/s. ¿Cuántos joules hay en un kilowatt-hora?
- Un adulto irradia aproximadamente el mismo calor a su entorno que una bombilla incandescente de 100 watts. ¿Cuánta energía total en kcal irradia a su entorno un adulto en 24 horas?
- Describa la fuente de la energía y la naturaleza de las conversiones de energía que se efectúan cuando una bombilla eléctrica de 100 watts irradia energía a su entorno. Compare esto con la fuente de energía y las conversiones de energía que se efectúan cuando una persona adulta irradia energía a su entorno.
- Suponga que se dispara un perdigón con un rifle de aire verticalmente hacia arriba. ¿Por qué llega un momento en que el perdigón deja de subir y regresa al suelo, en vez

de seguir hacia el espacio? En principio, ¿podría el perdigón llegar al espacio?

- 5.10 Una bola de boliche se deja caer desde una torre de 100 ft de altura en la Tierra. Compare el cambio de energía potencial que sufre con el que sufriría si se dejara caer desde una torre de 100 ft de altura en la Luna.
- 5.11 (a) ¿Qué se entiende por *sistema* en termodinámica? (b) ¿Qué tiene de especial un sistema cerrado?
- 5.12 En un estudio de termodinámica, un científico se concentra en las propiedades de una disolución en el recipiente que se muestra en la ilustración. Por la parte superior del



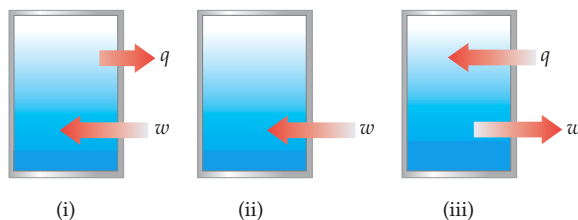
recipiente entra continuamente disolución, y sale por la parte inferior, de modo que la cantidad de disolución en el recipiente es constante con el tiempo. (a) ¿La disolución en el recipiente es un sistema cerrado? ¿Por qué sí o por qué no? (b) Si no es un sistema cerrado, ¿cómo podría modificarse el aparato para que el sistema sea cerrado?

- 5.13 (a) ¿Qué es trabajo? (b) ¿Cómo determinamos la cantidad de trabajo efectuada si conocemos la fuerza asociada al trabajo?
- 5.14 (a) No hace mucho, se pensaba que el calor no era una forma de energía. ¿Qué argumentos puede presentar para convencer a alguien de que sí lo es? (b) ¿En qué condiciones se transfiere calor de un objeto a otro?
- 5.15 Identifique la fuerza presente y explique si se realiza o no trabajo en los siguientes casos: (a) Se levanta un lápiz de encima de un escritorio. (b) Un resorte se comprime a la mitad de su longitud normal.
- 5.16 Identifique la fuerza presente y explique si se realiza o no trabajo cuando (a) una partícula con carga positiva se mueve en un círculo a una distancia fija de una partícula con carga negativa; (b) un clavo de hierro se separa de un imán.

### Primera ley de la termodinámica

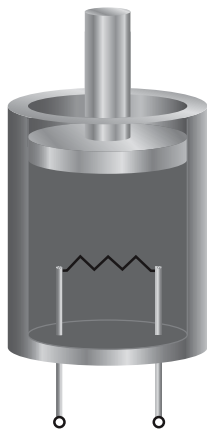
- 5.17 (a) Enuncie la primera ley de la termodinámica. (b) ¿A qué nos referimos con la *energía interna* de un sistema? (c) ¿Por qué mecanismos puede aumentar la energía interna de un sistema?
- 5.18 (a) Escriba una ecuación que exprese la primera ley de la termodinámica. (b) Al aplicar la primera ley, ¿necesitamos medir la energía interna de un sistema? Explique. (c) ¿En qué condiciones son números negativos las cantidades  $q$  y  $w$ ?
- 5.19 Calcule  $\Delta E$  y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico en los casos siguientes: (a) Un sistema libera 113 kJ de calor al entorno y efectúa 39 kJ de trabajo sobre el entorno. (b)  $q = 1.62$  kJ y  $w = -874$  J; (c) el sistema absorbe 77.5 kJ de calor mientras efectúa 63.5 kJ de trabajo sobre el entorno.
- 5.20 Para los procesos siguientes, calcule el cambio de energía interna del sistema y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico: (a) Un globo se calienta por la adición de 900 J de calor. El globo se expande, efectuando 422 J de trabajo sobre la atmósfera. (b) Una muestra de 50 g de agua se enfría de 30°C a 15°C, con lo que pierde aproximadamente 3140 J de calor. (c) Una reacción química libera 8.65 kJ de calor y no efectúa trabajo sobre el entorno.
- 5.21 La caja cerrada en cada una de las ilustraciones siguientes representa un sistema, y las flechas indican los cambios que sufre en un proceso. La longitud de las flechas representa las magnitudes relativas de  $q$  y  $w$ . (a) ¿Cuál de estos procesos es endotérmico? (b) ¿Para cuál de estos

procesos, si acaso,  $\Delta E$  es menor que 0? (c) En cuál proceso, si acaso, hay un aumento neto de energía interna?



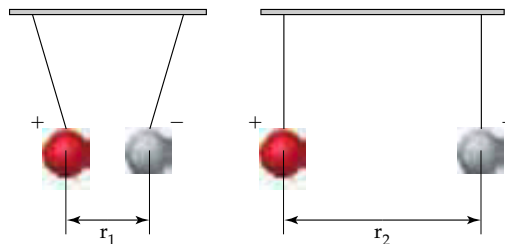
- 5.22 Un sistema libera calor a su entorno y éste efectúa un trabajo sobre el sistema. (a) Dibuje una caja que represente al sistema, y use flechas para representar el calor y el trabajo transferidos. (b) ¿ $\Delta E$  puede ser positivo en este proceso? Explique. (c) ¿ $\Delta E$  puede ser negativo en este proceso? Explique.
- 5.23 Un gas se confina en un cilindro provisto de un pistón y un calefactor eléctrico, como se muestra en la ilustración de la página siguiente. Suponga que se alimenta corriente al calefactor de modo que se añaden 100 J de energía y considere dos situaciones. En el caso (1), se permite al pistón moverse cuando se añade la energía. En el caso (2), el pistón está fijo y no puede moverse. (a) ¿En cuál caso el gas está a más alta temperatura después de la adición de la energía eléctrica? Explique. (b) ¿Qué puede decir

acerca de los valores de  $q$  y  $w$  en cada caso? (c) ¿Qué puede decir acerca de los valores relativos de  $\Delta E$  del sistema (el gas en el cilindro) en los dos casos?



- 5.24 Considere un sistema que consta de dos esferas con carga opuesta colgadas de hilos y separadas por una distancia  $r_1$ , como en la ilustración de la siguiente columna. Suponga que se les separa a una distancia mayor,  $r_2$ , desplazando los hilos a lo largo de un riel. (a) ¿Qué cambio, si acaso, ha sufrido la energía potencial del sistema? (b) ¿Qué efecto, si

acaso, tiene este proceso sobre el valor de  $\Delta E$ ? (c) ¿Qué puede decir acerca de  $q$  y  $w$  para este proceso?



- 5.25 (a) ¿Qué significa el término *función de estado*? (b) Dé un ejemplo de cantidad que sea una función de estado y una que no lo sea. (c) ¿La temperatura es una función de estado? ¿Por qué sí o por qué no?
- 5.26 Indique cuáles de los siguientes son independientes del camino por el cual se da un cambio: (a) el cambio de energía potencial cuando un libro se transfiere de una mesa a un anaquel; (b) el calor que se desprende cuando un cubito de azúcar se oxida a  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ; (c) el trabajo efectuado al quemar un galón de gasolina.

## Entalpía

- 5.27 (a) ¿Por qué el cambio de entalpía es una cantidad importante para muchos procesos químicos? (b)  $H$  es una función de estado pero  $q$  no lo es. Explique. (c) Para un proceso dado a presión constante,  $\Delta H$  es negativo. ¿El proceso es endotérmico o exotérmico?
- 5.28 (a) ¿En qué condición el cambio de entalpía de un proceso es igual a la cantidad de calor transferida hacia o desde el sistema? (b) Decimos que la entalpía es una función de estado. ¿Por qué son tan útiles las funciones de estado? (c) Durante un proceso a presión constante, el sistema absorbe calor del entorno. ¿La entalpía del sistema aumenta o disminuye en el proceso?
- 5.29 La combustión completa de ácido acético,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{l})$ , para formar  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  a presión constante produce 871.7 kJ de calor por mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . (a) Escriba una ecuación termoquímica balanceada para esta reacción. (b) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.
- 5.30 La descomposición de carbonato de zinc,  $\text{ZnCO}_3(\text{s})$ , para formar óxido de zinc,  $\text{ZnO}(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  a presión constante requiere la adición de 71.5 kJ de calor por mol de  $\text{ZnCO}_3$ . (a) Escriba una ecuación termoquímica balanceada para esta reacción. (b) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.
- 5.31 Considere la reacción siguiente, que se efectúa a temperatura y presión ambientes:
- $$2\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -243.4 \text{ kJ}$$
- ¿Cuál tiene la entalpía más alta en estas condiciones,  $2\text{Cl}(\text{g})$  o  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ?
- 5.32 Sin consultar tablas, indique cuál tiene más alta entalpía en cada caso: (a) 1 mol  $\text{CO}_2(\text{s})$  o 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  a la misma

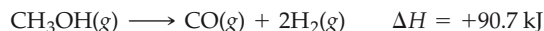
temperatura; (b) 2 mol de átomos de hidrógeno o 1 mol de  $\text{H}_2$ ; (c) 1 mol de  $\text{H}_2(\text{g})$  y 0.5 mol de  $\text{O}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  o 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ ; (d) 1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  a  $100^\circ\text{C}$  o 1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  a  $300^\circ\text{C}$ .

- 5.33 Considere la reacción siguiente:



(a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (b) Calcule la cantidad de calor que se transfiere cuando 2.4 g de  $\text{Mg}(\text{s})$  reacciona a presión constante. (c) ¿Cuántos gramos de  $\text{MgO}$  se producen durante un cambio de entalpía de 96.0 kJ? (d) ¿Cuántos kilojoules de calor se absorben cuando 7.50 g de  $\text{MgO}(\text{s})$  se descompone en  $\text{Mg}(\text{s})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  a presión constante?

- 5.34 Considere la reacción siguiente:



(a) ¿Se absorbe o desprende calor durante esta reacción? (b) Calcule la cantidad de calor que se transfiere cuando 1.60 kg de  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  se descompone por esta reacción a presión constante. (c) Para una muestra dada de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , el cambio de entalpía en la reacción es de 64.7 kJ. ¿Cuántos gramos de hidrógeno gaseoso se producen? (d) ¿Cuánto vale  $\Delta H$  para la reacción inversa de la anterior? ¿Cuántos kilojoules de calor se desprenden cuando 32.0 g de  $\text{CO}(\text{g})$  reacciona totalmente con  $\text{H}_2(\text{g})$  para formar  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  a presión constante?

- 5.35 Si mezclamos soluciones que contienen iones plata e iones cloruro, se precipita cloruro de plata:



- (a) Calcule  $\Delta H$  para la formación de 0.540 mol de AgCl por esta reacción. (b) Calcule  $\Delta H$  para la formación de 1.66 g de AgCl. (c) Calcule  $\Delta H$  cuando 0.188 mmol de AgCl se disuelve en agua.
- 5.36 Un método común para generar cantidades pequeñas de oxígeno gaseoso en el laboratorio solía ser calentar  $\text{KClO}_3$ :
- $$2\text{KClO}_3(s) \longrightarrow 2\text{KCl}(s) + 3\text{O}_2(g) \quad \Delta H = -89.4 \text{ kJ}$$
- Para esta reacción, calcule  $\Delta H$  para la formación de (a) 4.34 mol de  $\text{O}_2$ ; (b) 200.8 g de KCl. (c) La descomposición de  $\text{KClO}_3$  es espontánea cuando se calienta. ¿Cree que la reacción inversa, la formación de  $\text{KClO}_3$  a partir de KCl y  $\text{O}_2$  sea factible en condiciones ordinarias? Explique su respuesta.
- 5.37 Si conocemos  $\Delta H$  para un proceso que se efectúa a presión constante, ¿qué información adicional necesitamos si queremos determinar  $\Delta E$  para el proceso?
- 5.38 Suponga que la reacción en fase gaseosa  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$  se efectúa en un recipiente de reacción de volumen constante. ¿La cantidad de calor medida representa  $\Delta H$  o  $\Delta E$ ? Si hay alguna diferencia, ¿cuál cantidad es mayor para esta reacción? Explique.
- 5.39 Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como se ilustra en la figura 5.3. Cuando el gas sufre cierta reacción química, libera 89 kJ de calor a su entorno y efectúa 36 kJ de trabajo  $P$ - $V$  sobre su entorno. ¿Qué valores tienen  $\Delta H$  y  $\Delta E$  para este proceso?
- 5.40 Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como se ilustra en la figura 5.3. Cuando se agrega 518 J de calor al gas, se expande y efectúa 127 J de trabajo sobre el entorno. ¿Qué valores tienen  $\Delta H$  y  $\Delta E$  para este proceso?
- 5.41 Considere la combustión de metanol líquido,  $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ :
- $$\text{CH}_3\text{OH}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H = -726.5 \text{ kJ}$$
- (a) Calcule el cambio de entalpía para la reacción inversa. (b) Balancee la reacción hacia adelante con coeficientes enteros. Determine  $\Delta H$  para la reacción representada por esta ecuación. (c) ¿Qué es más probable que se favorezca termodinámicamente, la reacción hacia adelante o la inversa? (d) Si la reacción se escribiera con producción de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  en lugar de  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , ¿cabría esperar que la magnitud de  $\Delta H$  aumente, disminuya o permanezca igual? Explique.
- 5.42 Considere la descomposición de benceno líquido,  $\text{C}_6\text{H}_6(l)$ , para dar acetileno gaseoso,  $\text{C}_2\text{H}_2(g)$ :
- $$\frac{1}{3}\text{C}_6\text{H}_6(l) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(g) \quad \Delta H = +210 \text{ kJ}$$
- (a) Calcule el cambio de entalpía para la reacción inversa. (b) Determine  $\Delta H$  para la descomposición de 1 mol de benceno a acetileno. (c) ¿Qué es más probable que se favorezca termodinámicamente, la reacción hacia adelante o la inversa? (d) Si se consumiera  $\text{C}_6\text{H}_6(g)$  en lugar de  $\text{C}_6\text{H}_6(l)$ , ¿cabría esperar que la magnitud de  $\Delta H$  aumente, disminuya o permanezca igual? Explique.

### Calorimetría

- 5.43 (a) ¿Qué unidades tiene la capacidad calorífica? (b) ¿Qué unidades tiene el calor específico?
- 5.44 Dos objetos sólidos, A y B, se colocan en agua en ebullición y se permite que alcancen la temperatura del agua. Después, se sacan y se colocan cada uno en un vaso que contiene 1000 g de agua a  $10.0^\circ\text{C}$ . El objeto A eleva la temperatura del agua en  $3.50^\circ\text{C}$ ; el objeto B eleva la temperatura del agua en  $2.60^\circ\text{C}$ . (a) ¿Cuál objeto tiene mayor capacidad calorífica? (b) ¿Qué puede decir acerca de los calores específicos de A y B?
- 5.45 (a) ¿Cuál es el calor específico del agua líquida? (b) Calcule la capacidad calorífica de 185 g de agua líquida. (c) ¿Cuántos kJ de calor se necesitan para aumentar la temperatura de 10.00 kg de agua líquida de  $24.6^\circ\text{C}$  a  $46.2^\circ\text{C}$ ?
- 5.46 (a) ¿Qué capacidad calorífica molar tiene el agua líquida? (b) Calcule la capacidad calorífica de 8.42 mol de agua líquida. (c) ¿Cuántos kJ de calor se necesitan para elevar la temperatura de 2.56 kg de agua de  $44.8^\circ\text{C}$  a  $92.0^\circ\text{C}$ ?
- 5.47 El calor específico del cobre metálico es de  $0.385 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . ¿Cuántos J de calor se necesitan para elevar la temperatura de un bloque de 1.4 kg de cobre de  $25.0^\circ\text{C}$  a  $88.5^\circ\text{C}$ ?
- 5.48 El calor específico del tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) es de  $1.13 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . ¿Cuántos J de calor se requieren para elevar la temperatura de 62.0 g de tolueno de  $16.3^\circ\text{C}$  a  $38.8^\circ\text{C}$ ?
- 5.49 Cuando una muestra de 9.55 g de hidróxido de sodio sólido se disuelve en 100.0 g de agua en un calorímetro de vasos para café (Figura 5.18), la temperatura se eleva de  $23.6^\circ\text{C}$  a  $47.4^\circ\text{C}$ . Calcule  $\Delta H$  (en kJ/mol NaOH) para el proceso de disolución
- $$\text{NaOH}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$$
- Suponga que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura.
- 5.50 Cuando una muestra de 3.88 g de nitrato de amonio sólido se disuelve en 60.0 g de agua en un calorímetro de vasos para café (Figura 5.18), la temperatura baja de  $23.0^\circ\text{C}$  a  $18.4^\circ\text{C}$ . Calcule  $\Delta H$  (en kJ/mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) para el proceso de disolución
- $$\text{NH}_4\text{NO}_3(s) \longrightarrow \text{NH}_4^+(ac) + \text{NO}_3^-(ac)$$
- Suponga que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura.
- 5.51 Una muestra de 2.200 g de quinona ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) se quema en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de  $7.854 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ . La temperatura del calorímetro aumenta de  $23.44^\circ\text{C}$  a  $30.57^\circ\text{C}$ . Calcule el calor de combustión por gramo de quinona. Calcule el calor de combustión por mol de quinona.
- 5.52 Una muestra de 1.800 g de fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de  $11.66 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ . La temperatura del calorímetro más su contenido aumentó de  $21.36^\circ\text{C}$  a  $26.37^\circ\text{C}$ . (a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la bomba calorimétrica. (b) Calcule el calor de combustión por gramo de fenol. Calcule el calor de combustión por mol de fenol.

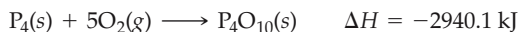
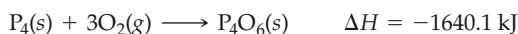
- 5.53** En condiciones de volumen constante, el calor de combustión de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) es de 15.57 kJ/g. Una muestra de 2.500 g de glucosa se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro aumentó de 20.55°C a 23.25°C. **(a)** Calcule la capacidad calorífica total del calorímetro. **(b)** Si el tamaño de la muestra de glucosa hubiera sido exactamente el doble, ¿cuál habría sido el cambio de temperatura del calorímetro?
- 5.54** En condiciones de volumen constante, el calor de combustión del ácido benzoico ( $HC_7H_5O_2$ ) es de 26.38 kJ/g. Una muestra de 1.640 g de ácido benzoico se quemó en

una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro aumentó de 22.25°C a 27.20°C. **(a)** Calcule la capacidad calorífica total del calorímetro. **(b)** Se quema una muestra de 1.320 g de una nueva sustancia orgánica en el mismo calorímetro. La temperatura del calorímetro aumenta de 22.14°C a 26.82°C. Calcule el calor de combustión por gramo de la nueva sustancia. **(c)** Suponga que, al cambiar de muestras, se perdió una porción del agua del calorímetro. ¿Cómo alteraría esto, si es que lo hace, la capacidad calorífica del calorímetro?

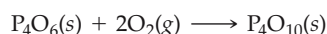
### Ley de Hess

- 5.55** Enuncie la ley de Hess. ¿Por qué es importante en termoquímica?
- 5.56** ¿Qué relación hay entre la ley de Hess y el hecho de que  $H$  es una función de estado?
- 5.57** Considere las reacciones hipotéticas siguientes:
- $$A \longrightarrow B \quad \Delta H = +30 \text{ kJ}$$
- $$B \longrightarrow C \quad \Delta H = +60 \text{ kJ}$$
- (a)** Use la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía en la reacción  $A \longrightarrow C$ . **(b)** Dibuje un diagrama de entalpía para las sustancias A, B y C e indique cómo se aplica la ley de Hess.
- 5.58** Suponga que tiene las reacciones hipotéticas siguientes:
- $$X \longrightarrow Y \quad \Delta H = -35 \text{ kJ}$$
- $$X \longrightarrow Z \quad \Delta H = +90 \text{ kJ}$$
- (a)** Use la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía en la reacción  $Y \longrightarrow Z$ . **(b)** Construya un diagrama de entalpía para las sustancias X, Y y Z. **(c)** ¿Sería válido hacer lo que se pide en la parte (a) si la primera reacción se hubiera efectuado a 25°C y la segunda a 240°C? Explique

- 5.59** Dadas las entalpías de reacción



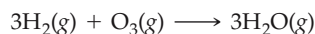
calcule el cambio de entalpía para la reacción



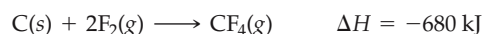
- 5.60** A partir de los calores de reacción



calcule el calor de la reacción



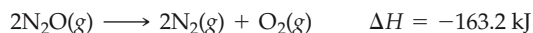
- 5.61** A partir de las entalpías de reacción



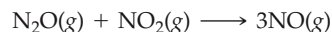
calcule  $\Delta H$  para la reacción de etileno con  $F_2$ :



- 5.62** Dados los datos



utilice la ley de Hess para calcular  $\Delta H$  en la reacción



### Entalpías de Formación

- 5.63** **(a)** ¿Qué significa el término *condiciones estándar* en relación con los cambios de entalpía? **(b)** ¿Qué significa el término *entalpía de formación*? **(c)** ¿Qué significa el término *entalpía estándar de formación*?
- 5.64** **(a)** ¿Por qué son tan útiles las tablas de entalpías estándar de formación? **(b)** ¿Cuánto vale la entalpía estándar de formación de un elemento en su forma más estable?
- 5.65** Suponga que se decide que las entalpías estándar de formación de todos los elementos en su forma más estable deben ser de 100 kJ/mol. ¿Seguiría siendo posible tener entalpías estándar de formación de compuestos, como en la tabla 5.3? En tal caso, ¿seguirían siendo los mismos algunos valores de esa tabla? Explique.
- 5.66** Utilizando la tabla 5.3, determine si la reacción entre sacarosa sólida y agua líquida para formar glucosa sólida es un proceso endotérmico o exotérmico.

- 5.67** Para cada uno de los compuestos siguientes, escriba una ecuación termoquímica balanceada que represente la formación de 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar y use el apéndice C para obtener el valor de  $\Delta H_f^\circ$ : **(a)**  $NH_3(g)$ ; **(b)**  $SO_2(g)$ ; **(c)**  $RbClO_3(s)$ ; **(d)**  $NH_4NO_3(s)$ .
- 5.68** Escriba ecuaciones balanceadas que describan la formación de los compuestos siguientes a partir de sus elementos en sus estados estándar, y utilice el Apéndice C para obtener los valores de sus entalpías estándar de formación: **(a)**  $HBr(g)$ ; **(b)**  $AgNO_3(s)$ ; **(c)**  $Hg_2Cl_2(s)$ ; **(d)**  $C_2H_5OH(l)$ .

- 5.69** La siguiente es la reacción de la termita (figura 5.8(b)):



Esta reacción, altamente exotérmica, se usa para soldar unidades masivas, como las hélices de barcos grandes. Empleando las entalpías de formación del apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$  para esta reacción.

- 5.70 Muchos encendedores contienen butano líquido,  $C_4H_{10}(l)$ . Empleando entalpías de formación, calcule la cantidad de calor que se produce cuando 1.0 g de butano se quema por completo en aire.
- 5.71 Usando valores del apéndice C, calcule el cambio estándar de entalpía para cada una de las reacciones siguientes:
- (a)  $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$   
 (b)  $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l)$   
 (c)  $4FeO(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$   
 (d)  $SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g)$
- 5.72 Usando valores del apéndice C, calcule el cambio estándar de entalpía para cada una de las reacciones siguientes:
- (a)  $N_2O_4(g) + 4H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g)$   
 (b)  $2KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(s) + H_2O(g)$   
 (c)  $SO_2(g) + 2H_2S(g) \longrightarrow \frac{3}{8}S_8(s) + 2H_2O(g)$   
 (d)  $Fe_2O_3(s) + 6HCl(g) \longrightarrow 2FeCl_3(s) + 3H_2O(g)$
- 5.73 La combustión completa de 1 mol de acetona ( $C_3H_6O$ ) libera 1790 kJ:
- $$C_3H_6O(l) + 4O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -1790 \text{ kJ}$$
- Utilice esta información, junto con datos del apéndice C, para calcular la entalpía de formación de la acetona.
- 5.74 El carburo de calcio,  $CaC_2$ , reacciona con agua para formar acetileno ( $C_2H_2$ ) y  $Ca(OH)_2$ . A partir de los siguientes datos de entalpía de reacción y datos del apéndice C, calcule  $\Delta H_f^\circ$  para el  $CaC_2(s)$ :
- $$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \quad \Delta H^\circ = -127.2 \text{ kJ}$$
- 5.75 Calcule la entalpía estándar de formación de  $Mg(OH)_2$  sólido, dados los datos siguientes:
- $$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) \quad \Delta H^\circ = -1203.6 \text{ kJ}$$
- $$Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = +37.1 \text{ kJ}$$
- $$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -571.7 \text{ kJ}$$
- 5.76 (a) Calcule la entalpía estándar de formación del diborano gaseoso ( $B_2H_6$ ) utilizando la información termoquímica siguiente:
- $$4B(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2B_2O_3(s) \quad \Delta H^\circ = -2509.1 \text{ kJ}$$
- $$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -571.7 \text{ kJ}$$
- $$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -2147.5 \text{ kJ}$$
- (b) El pentaborano ( $B_5H_9$ ) es otro miembro de la serie de hidruros de boro. ¿Qué experimento o experimentos tendría que efectuar para obtener los datos necesarios para calcular el calor de formación de  $B_5H_9(l)$ ? Explíquelo escribiendo y sumando las reacciones químicas correspondientes.
- 5.77 La gasolina se compone principalmente de hidrocarburos, muchos de los cuales tienen ocho átomos de carbono y se denominan *octanos*. Uno de los octanos que más limpiamente arde es un compuesto llamado 2,3,4-trimetilpentano, que tiene la fórmula estructural siguiente:
- $$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ & & | & & | & & | \\ H_3C & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH_3 \end{array}$$
- La combustión completa de 1 mol de este compuesto a  $CO_2(g)$  y  $H_2O(g)$  produce  $\Delta H^\circ = -5069 \text{ kJ}$ . (a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de 1 mol de  $C_8H_{18}(l)$ . (b) Escriba una ecuación balanceada para la formación de  $C_8H_{18}(l)$  a partir de sus elementos. (c) Utilizando la información de este problema y de la tabla 5.3, calcule  $\Delta H_f^\circ$  para el 2,3,4-dimetilpentano.
- 5.78 El naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) es un compuesto aromático sólido que se vende en forma de bolitas para combatir la polilla. La combustión completa de esta sustancia para producir  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$  a  $25^\circ C$  produce 5154 kJ/mol. (a) Escriba las ecuaciones balanceadas para la formación de naftaleno a partir de sus elementos y para su combustión. (b) Calcule la entalpía estándar de formación del naftaleno.

## Alimentos y combustibles

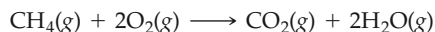
- 5.79 (a) ¿Qué significa el término *valor energético*? (b) ¿Qué sustancia se conoce como *azúcar de la sangre*? ¿Por qué es importante cuando se habla de alimentos humanos? (c) ¿Qué suministra más energía como alimento, 5 g de grasa o 9 g de carbohidrato?
- 5.80 ¿Por qué son idóneas las grasas para almacenar energía en el cuerpo humano? (b) Cierta fritura se compone de 12% de proteínas y 14% de grasas, siendo el resto carbohidratos. ¿Qué porcentaje del contenido calórico de este alimento es grasas? (c) ¿Cuántos gramos de proteínas suministran el mismo valor energético que 25 g de grasas?
- 5.81 Una porción de sopa de crema de hongos Campbell's® condensada contiene 7 g de grasa, 9 g de carbohidratos y 1 g de proteínas. Estime el número de Calorías que hay en una porción.
- 5.82 Una libra de dulces M&M® normales contiene 96 g de grasa, 320 g de carbohidratos y 21 g de proteínas. Calcule el valor energético en kJ de una porción de 42 g. ¿Cuántas Calorías proporciona la porción?
- 5.83 El calor de combustión de la fructosa,  $C_6H_{12}O_6$ , es de  $-2812 \text{ kJ/mol}$ . Si una manzana fresca Golden Delicious que pesa 120 g contiene 16.0 g de fructosa, determine la contribución de la fructosa al contenido calórico de la manzana.
- 5.84 El calor de combustión del etanol,  $C_2H_5OH(l)$  es de  $-1371 \text{ kJ/mol}$ . Un lote de vino sauvignon blanc contiene 10.6% en masa de etanol. Suponiendo que la densidad del vino es de 1.0 g/mL, ¿qué contenido calórico tiene el alcohol (etanol) de un vaso de vino de 177 mL?
- 5.85 Las entalpías estándar de formación de los gases propino ( $C_3H_4$ ), propileno ( $C_3H_6$ ) y propano ( $C_3H_8$ ) son  $+185.4$ ,  $+20.4$  y  $-103.8 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente (a) Calcule el calor desprendido por mol al quemarse cada sustancia para producir  $CO_2(g)$  y  $H_2O(g)$ . (b) Calcule el calor que se desprende al quemar 1 kg de cada sustancia. (c) ¿Cuál es



el combustible más eficiente en términos de calor desprendido por unidad de masa?

- 5.86 Resulta interesante comparar el “valor energético” de un hidrocarburo en un mundo en el que el agente de combustión es el flúor, no el oxígeno. La entalpía de forma-

ción de  $\text{CF}_4(\text{g})$  es de  $-679.9 \text{ kJ/mol}$ . ¿Cuál de estas dos reacciones es más exotérmica?

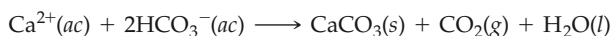


### Ejercicios adicionales

- 5.87 A  $20^\circ\text{C}$  (aproximadamente la temperatura ambiente), la velocidad media de las moléculas de  $\text{N}_2$  del aire es de 1050 mi/h. (a) Calcule la rapidez media en m/s. (b) Calcule la energía cinética (en joules) de una molécula de  $\text{N}_2$  que se mueve a esta velocidad. (c) Calcule la energía cinética total de 1 mol de moléculas de  $\text{N}_2$  que se mueven a esta velocidad.
- 5.88 Suponga que una clavadora olímpica que pesa 52.0 kg ejecuta un clavado recto desde una plataforma de 10 m. En el punto más alto del clavado, la clavadora está 10.8 m sobre la superficie del agua. (a) ¿Qué energía potencial tiene la clavadora en ese punto, relativa a la superficie del agua? (Vea el pie de la figura 5.5.) (b) Suponiendo que toda la energía potencial de la clavadora se convierte en energía cinética en la superficie del agua, ¿a qué velocidad en m/s entrará la clavadora en el agua? (c) ¿La clavadora efectúa trabajo al entrar en el agua? Explique.
- 5.89 Cuando un mol de hielo seco,  $\text{CO}_2(\text{s})$ , se convierte en  $\text{CO}_2(\text{g})$  a presión atmosférica y  $-78^\circ\text{C}$ , el calor absorbido por el sistema excede el aumento en la energía interna del  $\text{CO}_2$ . ¿Cómo explica esto? ¿Qué sucede con la energía sobrante?
- 5.90 Las bolsas de aire que protegen a los ocupantes de un automóvil en caso de accidente se expanden como resultado de una reacción química rápida. Desde el punto de vista en que los reactivos químicos (considerados como el sistema), ¿qué signos cree que tengan  $q$  y  $w$  en este proceso?
- [5.91] Una lata de aluminio con gaseosa se coloca en un congelador. Más tarde, se observa que la lata se ha reventado y su contenido está congelado. ¿Se realizó trabajo sobre la lata para reventarla? ¿De dónde provino la energía para este trabajo?
- 5.92 Aparte de las reacciones nucleares, en las que hay una interconversión medible de materia y energía, el enunciado clásico de la primera ley de la termodinámica se puede escribir así: *La energía del universo es constante*. ¿Este enunciado es congruente con la ecuación 5.5? Explique.
- [5.93] Una muestra de gas está contenida en un cilindro con pistón y sufre el cambio de estado que se muestra en la ilustración. (a) Suponga, en primer lugar, que el cilindro y el pistón son aislantes térmicos perfectos que no permiten la transferencia de calor. ¿Cuánto vale  $q$  en el cambio de estado? ¿Qué signo tiene  $w$  en el cambio de estado? ¿Qué

puede decirse acerca de  $\Delta E$  en el cambio de estado? (b) Suponga ahora que el cilindro y el pistón están hechos de un conductor térmico, digamos de un metal. Durante el cambio de estado, el cilindro se pone caliente al tacto. ¿Qué signo tiene  $q$  para el cambio de estado en este caso? Describa la diferencia en el estado del sistema al término del proceso en los dos casos. ¿Qué puede decir acerca de los valores relativos de  $\Delta E$ ?

- [5.94] Las estalactitas y estalagmitas de piedra caliza se forman en las grutas por la reacción siguiente:

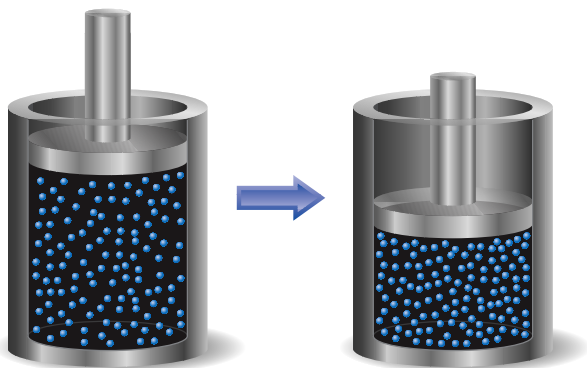


Si se forma 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  a  $298 \text{ K}$  y 1 atm de presión, la reacción efectúa 2.47 kJ de trabajo  $P$ - $V$  cuando el  $\text{CO}_2$  gaseoso formado empuja la atmósfera. Al mismo tiempo, se absorbe 38.95 kJ de calor del entorno. Determine los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta E$  para esta reacción.

- [5.95] Considere los sistemas que se muestran en la figura 5.10. En un caso, la batería se descarga totalmente cuando la corriente pasa por un calefactor; en el otro, se descarga al operar un ventilador. Ambos procesos se efectúan a presión constante. En los dos casos, el cambio de estado del sistema es el mismo: la batería, que estaba totalmente cargada, queda totalmente descargada. Sin embargo, en un caso, el calor desprendido es grande, mientras que en el otro es pequeño. ¿El cambio de entalpía es el mismo en los dos casos? Si no lo es, ¿cómo puede considerarse la entalpía una función de estado? Si lo es, ¿qué puede decirse acerca de la relación entre el cambio de entalpía y  $q$  en este caso, en comparación con otros que hemos considerado?

- 5.96 Una casa se diseña con mecanismos pasivos para aprovechar la energía solar. Se incorporarán al interior de la casa tabiques que actúen como absorbentes de calor. Cada tabique pesa aproximadamente 1.8 kg. El calor específico del tabique es de  $0.85 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . ¿Cuántos tabiques deben incorporarse al interior de la casa para suministrar la misma capacidad calorífica total que  $1.7 \times 10^3 \text{ gal}$  de agua?

- [5.97] Un calorímetro de vasos de café como el que se muestra en la figura 5.18 contiene 150.0 g de agua a  $25.1^\circ\text{C}$ . Un bloque de cobre metálico de 121.0 g se calienta a  $100.4^\circ\text{C}$  colocándolo en un vaso con agua en ebullición. El calor específico del  $\text{Cu}(\text{s})$  es de  $0.385 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . El  $\text{Cu}$  se agrega al calorímetro y, después de un tiempo, el contenido del vaso alcanza una temperatura constante de  $30.1^\circ\text{C}$ . (a) Determine la cantidad de calor, en J, perdida por el bloque de cobre. (b) Determine la cantidad de calor ganada por el agua. El calor específico del agua es de  $4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . (c) La diferencia entre sus respuestas a los apartados (a) y (b) se debe a la pérdida de calor a través de los vasos de espuma de poliestireno y al calor necesario para elevar la temperatura de la pared interior del aparato. La capacidad calorífica del calorímetro es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del aparato (los vasos y el tapón) en 1 K. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/K. (d) Calcule la temperatura final que alcanzaría el sistema si todo el calor perdido por el bloque de cobre fuera absorbido por el agua en el calorímetro.



- [5.98] (a) Cuando una muestra de 0.235 g de ácido benzoico se quema en una bomba calorimétrica, la temperatura aumenta 1.642°C. Cuando se quema una muestra de 0.265 g de cafeína,  $C_8H_{10}O_2N_4$ , la temperatura aumenta 1.525°C. Utilizando el valor de 26.38 kJ/g para el calor de combustión del ácido benzoico, calcule el calor de combustión por mol de cafeína a volumen constante. (b) Suponiendo que hay una incertidumbre de 0.002°C en cada lectura de temperatura y que las masas de las muestras se miden con una precisión de 0.001 g, calcule la incertidumbre estimada en el valor calculado para el calor de combustión por mol de cafeína.
- 5.99 Un hombre de 200 lb decide aumentar su rutina de ejercicio subiendo tres tramos de escaleras (45 ft) 20 veces al día, calculando que el trabajo requerido para elevar su energía potencial de esa manera le permitirá comer una porción extra de papas fritas de 245 Cal sin aumentar de peso. ¿Tiene razón al suponer esto?
- 5.100 La combustión de metano en oxígeno puede dar tres productos diferentes que contienen carbono: hollín (partículas muy finas de grafito),  $CO(g)$  y  $CO_2(g)$ . (a) Escriba tres ecuaciones balanceadas para la reacción de metano gaseoso con oxígeno para dar estos tres productos. En cada caso, suponga que  $H_2O(l)$  es el único producto adicional. (b) Determine las entalpías estándar para las reacciones de la parte (a). (c) ¿Por qué, si hay suficiente oxígeno,  $CO_2(g)$  es el producto con contenido de carbono predominante en la combustión del metano?
- 5.101 A partir de los datos siguientes para tres combustibles potenciales, calcule cuál podría suministrar la mayor cantidad de energía por unidad de volumen.

Combustible	Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Entalpía de combustión molar (kJ/mol)
Nitroetano, $C_2H_5NO_2(l)$	1.052	-1368
Etanol, $C_2H_5OH(l)$	0.789	-1367
Metilhidracina, $CH_6N_2(l)$	0.874	-1305

- 5.102 Los hidrocarburos acetileno ( $C_2H_2$ ) y benceno ( $C_6H_6$ ) tienen la misma fórmula empírica. El benceno es un hidrocarburo "aromático", inusualmente estable a causa de su estructura. (a) Utilizando los datos del apéndice C, determine el cambio de entalpía estándar para la reacción  $3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ . (b) ¿Qué tiene mayor entalpía, 3 mol de acetileno gaseoso o 1 mol de benceno líquido? (c) Determine el valor energético en kJ/g del acetileno y el benceno.
- [5.103] A continuación se dan tres hidrocarburos comunes que contienen cuatro átomos de carbono, junto con sus entalpías estándar de formación:

Hidrocarburo	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
1,3-Butadieno	$C_4H_6(g)$	111.9
1-Buteno	$C_4H_8(g)$	1.2
n-Butano	$C_4H_{10}(g)$	-124.7

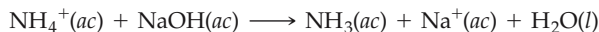
- (a) Para cada una de estas sustancias, calcule la entalpía molar de combustión a  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ . (b) Calcule el valor energético en kJ/g de cada uno de estos compuestos. (c) Para cada hidrocarburo, determine el porcentaje en masa de hidrógeno. (d) Comparando sus respuestas a las partes (b) y (c), proponga una relación entre el contenido de hidrógeno y el valor energético de los hidrocarburos.
- 5.104 Los dos azúcares comunes, glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) y sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), son carbohidratos. Sus entalpías estándar de formación se dan en la tabla 5.3. Empleando estos datos, (a) calcule la entalpía molar de combustión a  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$  para ambos azúcares; (b) calcule la entalpía de combustión por gramo de cada azúcar; (c) compare sus respuestas a la parte (b) con el valor energético medio de los carbohidratos mencionado en la Sección 5.8.
- [5.105] Se estima que la cantidad neta de dióxido de carbono fijada por fotosíntesis terrestre en la Tierra es de  $5.5 \times 10^{16}$  g/año. Todo este carbono se convierte en glucosa. (a) Calcule la energía almacenada por fotosíntesis terrestre cada año, en kJ. (b) Calcule la tasa media de conversión de energía solar en energía vegetal en MW (1 W = 1 J/s). Una planta nucleoelectrónica grande produce cerca de  $10^3$  MW. ¿Cuántas plantas nucleares como esa se necesitarían para igualar la conversión de energía solar?
- [5.106] El amoníaco,  $NH_3$ , hierve a  $-33^\circ C$ ; a esta temperatura, tiene una densidad de 0.81 g/cm<sup>3</sup>. La entalpía de formación de  $NH_3(g)$  es de  $-46.2$  kJ/mol, y la entalpía de vaporización de  $NH_3(l)$  es de 23.2 kJ/mol. Calcule el cambio de entalpía cuando 1 L de  $NH_3$  líquido se quema en aire para producir  $N_2(g)$  y  $H_2O(g)$ . Compare esto con  $\Delta H$  para la combustión completa de 1 L de metanol líquido,  $CH_3OH(l)$  [densidad a  $25^\circ C$  = 0.792 g/cm<sup>3</sup> y  $\Delta H_f^\circ = -239$  kJ/mol].

### Ejercicios integradores

- 5.107 Considere la combustión de una sola molécula de  $CH_4(g)$ . (a) ¿Cuánta energía, en J, se produce durante esta reacción? (b) Un fotón de rayos X típico tiene una energía de 8 keV. Compare la energía de combustión con la energía del fotón de rayos X.
- 5.108 Considere la disolución de NaCl en agua que se ilustra en la figura 4.3. Digamos que el sistema consiste en 0.1 mol de NaCl y 1 L de agua. Sabiendo que el NaCl se disuelve fácilmente en agua y que las moléculas del agua estabilizan en alto grado a los iones, como se indica en la figura, ¿podemos concluir que la disolución de NaCl en agua hace que baje la entalpía del sistema? Explique su respuesta. ¿Qué pruebas experimentales examinaría para verificar la respuesta?
- 5.109 Considere las siguientes reacciones de oxidación-reducción en disolución acuosa no balanceadas:
- $$Ag^+(ac) + Li(s) \longrightarrow Ag(s) + Li^+(ac)$$
- $$Fe(s) + Na^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Na(s)$$
- $$K(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(ac) + H_2(g)$$
- (a) Balancee las reacciones. (b) Utilizando datos del apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$  para cada reacción. (c) Con base en los valores que obtenga para  $\Delta H^\circ$ , cuáles de las reacciones cabe esperar que se favorezcan? ¿Cuáles cabe esperar que

no se favorezcan? **(d)** Utilice la serie de actividad para predecir cuál de las reacciones anteriores debería ocurrir.  $\infty$  (Sección 4.4) ¿Concuerdan estos resultados con su conclusión de la parte (c) de este problema?

- 5.110** Considere las reacciones de neutralización ácido-base siguientes en las que interviene la base fuerte NaOH(ac):



**(a)** Utilizando datos del apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$  para cada una de las reacciones. **(b)** Como vimos en la Sección 4.3, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico son ácidos fuertes. Escriba ecuaciones iónicas netas para la neutralización de estos ácidos. **(c)** Compare los valores de  $\Delta H^\circ$  para las dos primeras reacciones. ¿Qué puede concluir? **(d)** En la tercera ecuación,  $\text{NH}_4^+(\text{ac})$  está actuando como ácido. Con base en el valor de  $\Delta H^\circ$  para esta reacción, ¿cree que el ion amonio sea un ácido fuerte o débil? Explique.

- 5.111** Considere dos soluciones: 50.0 mL de  $\text{CuSO}_4$  1.00 M y 50.0 mL de KOH 2.00 M. Cuando estas soluciones se mezclan en un calorímetro a presión constante, se forma un precipitado y la temperatura de la mezcla aumenta de 21.5°C a 27.7°C. **(a)** Antes del mezclado, ¿cuántos gramos de Cu están presentes en la disolución de  $\text{CuSO}_4$ ? **(b)** Prediga la identidad del precipitado. **(c)** Escriba ecuaciones iónicas completa y neta para la reacción que tiene lugar cuando se mezclan las dos disoluciones. **(d)** A partir de los datos de calorimetría, calcule  $\Delta H$  para la reacción que ocurre durante el mezclado. Suponga que el calorímetro absorbe una cantidad insignificante de calor, que el volumen total de la disolución es de 100.0 mL y que el calor específico y la densidad de la disolución después del mezclado son los del agua pura.

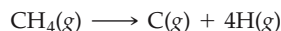
- 5.112** La reacción de metátesis entre  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  y  $\text{NaCl}(\text{ac})$  procede como sigue:



**(a)** Utilizando el apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$  para la ecuación iónica neta de esta reacción. **(b)** ¿Qué valor esperaría que tuviera  $\Delta H^\circ$  para la ecuación molecular global en comparación con el valor para la ecuación iónica neta? Explique. **(c)** Utilice los resultados de (a) y (b) junto con datos del apéndice C para determinar el valor de  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ .

- 5.113** Una muestra de un hidrocarburo se quema totalmente en  $\text{O}_2(\text{g})$  para producir 21.83 g de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 4.47 g de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y 311 kJ de calor. **(a)** Calcule la masa de la muestra de hidrocarburo que se quemó. **(b)** Determine la fórmula empírica del hidrocarburo. **(c)** Calcule el valor de  $\Delta H_f^\circ$  por unidad de fórmula empírica del hidrocarburo. **(d)** ¿Cree usted que el hidrocarburo sea uno de los que aparecen en el apéndice C? Explique su respuesta.

- 5.114** La molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , tiene la geometría que se muestra en la figura 2.21. Imagine un proceso hipotético en el cual la molécula de metano se "expande" extendiendo simultáneamente los cuatro enlaces C—H hasta el infinito. Entonces, tenemos el proceso



**(a)** Compare este proceso con el inverso de la reacción que representa la entalpía estándar de formación. **(b)** Calcule el cambio de entalpía en cada caso. ¿Cuál proceso es más endotérmico? ¿Qué explica la diferencia en los valores de  $\Delta H^\circ$ ? **(c)** Suponga que 3.45 g de  $\text{CH}_4(\text{g})$  reaccionan con 1.22 g de  $\text{F}_2(\text{g})$  para formar  $\text{CF}_4(\text{g})$  y  $\text{HF}(\text{g})$  como únicos productos. ¿Cuál es el reactivo limitante en esta reacción? Suponiendo que la reacción se efectúa a presión constante, ¿cuánto calor se desprende?



## Ejercicios con el CD-ROM

- 5.115** La simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Dissolution, eCapítulo 5.4)** permite disolver cinco compuestos en agua. Para cada compuesto, indique si el proceso es endotérmico o exotérmico.

- 5.116** Utilizando el  $\Delta H$  calculado del Ejercicio 5.49, determine cuánto hidróxido de sodio debe disolverse en 100.0 g de agua para que la temperatura suba 25.0°C. Utilice la simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Dissolution, eCapítulo 5.4)** para verificar su respuesta.

- 5.117** **(a)** ¿Cuál combinación de compuesto, masa de compuesto y masa de agua en la simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Dissolution, eCapítulo 5.4)** produce el mayor cambio de temperatura? **(b)** Suponga que se usa una cantidad pesada de una sal poco soluble en un experimento de calorimetría similar a los de la simulación. Después de medir el cambio de temperatura, se descubre que no toda la sal se ha disuelto. Comente los errores que tendría el valor calculado de la entalpía molar de disolución como resultado de esta complicación.

- 5.118** **(a)** Utilizando el calor de combustión dado en el Ejercicio 5.54, calcule el aumento de temperatura durante la combustión de una muestra de 450 mg de ácido benzoico en un calorímetro con capacidad calorífica de 420 J/°C que contiene 500 g de agua. Utilice la simulación **Calorimetría (Calorimetry, eCapítulo 5.5)** para comprobar su predicción. **(b)** Efectúe experimentos de calorimetría empleando los otros compuestos disponibles en la simulación. En cada caso (excluida la nitroglicerina), determine el calor molar de combustión. **(c)** ¿Qué compuesto tiene el calor molar de combustión más alto? **(d)** ¿Qué compuesto tiene el calor de combustión *por gramo* más alto?

- 5.119** **(a)** Utilizando el calor de combustión de la sacarosa determinado en el ejercicio anterior, calcule la cantidad de calor que se desprendería al quemarse 22 mg de sacarosa. **(b)** ¿Qué cambio de temperatura se observaría si la combustión se efectuara con 735 gramos de agua en un calorímetro? Use la simulación **Calorimetría (Calorimetry, eCapítulo 5.5)** para comprobar su respuesta.

- 5.120** Efectúe una serie de experimentos con la simulación **Calorimetría (Calorimetry, eCapítulo 5.5)**, utilizando 500 g de agua en el calorímetro. Varíe la cantidad de sacarosa, empleando valores de 50 mg, 150 mg, 250 mg y 450 mg. **(a)** Grafique sus datos con mg de sacarosa en el eje  $x$  y cambio de temperatura en el eje  $y$ . **(b)** ¿El cambio de temperatura es proporcional a la masa de la sacarosa quemada?
- 5.121** Repita el experimento del ejercicio anterior con una cantidad constante de 255 mg de sacarosa pero varíe la cantidad de agua, utilizando valores de 600 g, 700 g, 800 g y 900 g. **(a)** Una vez más, grafique sus datos con g de agua en el eje  $x$  y cambio de temperatura en el eje  $y$ . **(b)** ¿El cambio de temperatura es proporcional a la masa de agua en el calorímetro? Si su respuesta a la parte (b) es diferente de su respuesta a la parte (b) del ejercicio anterior, explique por qué es así.
- 5.122** La entalpía de combustión de la nitroglicerina es de  $-1541$  kJ/mol. **(a)** Utilizando este dato y los datos de experimentos efectuados en la simulación **Calorimetría (Calorimetry, eCapítulo 5.5)**, determine la masa molar de la nitroglicerina. **(b)** Explique cómo se vería afectada su respuesta a la parte (a) si no se usara un calorímetro bien aislado.
- 5.123** Compare los vídeos **Termita y Formación de agua (Thermite and Formation of Water, eCapítulo 5.7)**. **(a)** Use la información proporcionada para calcular  $\Delta H^\circ$  para la formación de agua y compárelo con el  $\Delta H^\circ$  calculado para la reacción de termita en el ejercicio 5.69. **(b)** Comente la aparente relación entre la naturaleza de una reacción y la magnitud de su  $\Delta H^\circ$ .

# Capítulo 6

## Estructura electrónica de los átomos

En los anuncios de “neón”, los tubos de vidrio contienen diversos gases que se pueden excitar con electricidad. Se produce luz cuando los electrones de un átomo de gas eléctricamente excitados caen a su estado de más baja energía, o estado basal.



- 6.1 La naturaleza ondulatoria de la luz
- 6.2 Energía cuantizada y fotones
- 6.3 Espectros de líneas y modelo de Bohr
- 6.4 El comportamiento ondulatorio de la materia
- 6.5 Mecánica cuántica y orbitales atómicos
- 6.6 Representaciones de orbitales
- 6.7 Átomos con muchos electrones
- 6.8 Configuraciones electrónicas
- 6.9 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica

**LA TABLA PERIÓDICA**, que estudiamos en el capítulo 2, surgió en gran medida como resultado de observaciones experimentales. Los elementos que exhibían propiedades similares se colocaron en la misma columna de la tabla. Pero, ¿cuáles son las razones fundamentales de estas similitudes? ¿Por qué, por ejemplo, el sodio y el potasio son ambos metales blandos y reactivos? ¿Por qué el helio y el neón son gases no reactivos? ¿Por qué todos los halógenos reaccionan con hidrógeno para formar compuestos que contienen un átomo de hidrógeno y uno de halógeno?

Cuando los átomos reaccionan, son los electrones los que interactúan. Por tanto, la clave para contestar las preguntas como las que acabamos de plantear radica en comprender mejor el comportamiento de los electrones en los átomos. La disposición de los electrones en un átomo es la **estructura electrónica** de ese átomo. Dicha estructura no sólo se refiere al número de electrones que un átomo posee, sino también a su distribución alrededor del átomo y a sus energías.

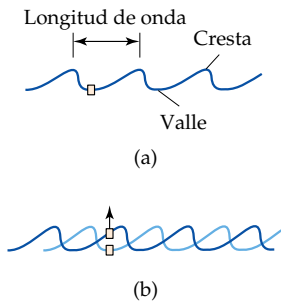
Como veremos, los electrones no se comportan como ninguna otra cosa con la que estemos familiarizados en el mundo macroscópico. Nuestro conocimiento de la estructura electrónica es el resultado de uno de los principales avances de la ciencia en el siglo XX, la *teoría cuántica*. En este capítulo describiremos el desarrollo de la teoría cuántica y cómo dio origen a una descripción coherente de las estructuras electrónicas de los elementos. Exploraremos algunas de las herramientas que se usan en la *mecánica cuántica*, la nueva física que fue preciso desarrollar para describir correctamente los átomos. En capítulos posteriores veremos cómo se usan estos conceptos para explicar tendencias en la tabla periódica y la formación de enlaces entre los átomos.

### ► Lo que veremos ◀

- La forma en que la luz (energía radiante, o *radiación electromagnética*) interactúa con la materia ayuda a entender el comportamiento de los electrones en los átomos.
- La radiación electromagnética tiene propiedades de las ondas y se caracteriza por su *longitud de onda*, *frecuencia* y *rapidez*.
- Los estudios de la radiación emitida por objetos calientes y de la forma en que la luz que incide sobre una superficie metálica puede desprender electrones que indican que la radiación electromagnética también tiene un carácter de partícula y se puede describir en términos de *fotones*.
- El hecho de que los átomos emiten luz de colores característicos (*espectros de líneas*) da una idea de cómo los electrones se acomodan en los átomos, y conduce a dos ideas importantes: los electrones existen únicamente en ciertos niveles de energía en torno a los núcleos, y el movimiento de un electrón de un nivel a otro implica energía.
- La materia también tiene propiedades de las ondas, y es imposible determinar simultáneamente la posición y el movimiento exactos de un electrón en un átomo (*principio de incertidumbre de Heisenberg*).
- La mecánica cuántica describe el acomodo de los electrones en los átomos en términos de *orbitales*.
- Si conocemos las energías de los orbitales y algunas características fundamentales de los electrones, es posible determinar las formas en que los electrones se distribuyen entre los diversos orbitales de un átomo (*configuraciones electrónicas*).
- La configuración electrónica de un átomo tiene que ver con la ubicación de ese elemento en la tabla periódica.



▲ **Figura 6.1** Se forman ondas por el movimiento de la lancha. La variación regular de estas crestas y valles confiere la sensación de movimiento, o *propagación*, de las ondas.



▲ **Figura 6.2** Características de las olas en agua. (a) La distancia entre puntos correspondientes de cada ola se denomina *longitud de onda*. (b) El número de veces por segundo que el corcho sube y baja se llama *frecuencia*.

## 6.1 La naturaleza ondulatoria de la luz

Gran parte de lo que ahora conocemos sobre la estructura electrónica de los átomos proviene del análisis de la luz emitida o absorbida por las sustancias. Por tanto, si queremos entender los fundamentos de nuestro modelo actual de la estructura electrónica, es preciso aprender más acerca de la luz. La luz que vemos con nuestros ojos, la *luz visible*, es un tipo de **radiación electromagnética**. La radiación electromagnética transporta energía a través del espacio y por ello también se le conoce como *energía radiante*. Hay muchos tipos de radiación electromagnética además de la luz visible. Estas diferentes formas —como las ondas de radio que llevan música a nuestras radios, la radiación infrarroja (calor) de una fogata y los rayos X empleados por los dentistas— *al parecer* son muy distintas, pero tienen en común ciertas características fundamentales.

Todos los tipos de radiación electromagnética se mueven a través del vacío a una velocidad de  $3.00 \times 10^8$  m/s, la *velocidad de la luz*. Además, todas tienen características ondulatorias similares a las de las ondas u olas que avanzan en el agua. Las ondas en agua son el resultado de impartir energía al líquido, tal vez dejando caer una piedra o por el movimiento de una lancha en la superficie (Figura 6.1 ◀). Esta energía se expresa con los movimientos ascendentes y descendentes del agua.

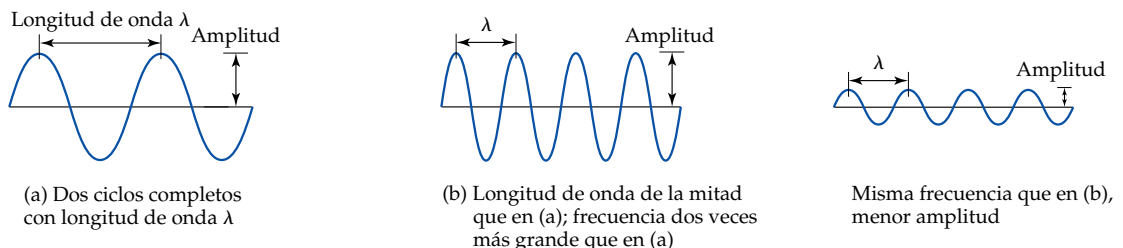
Una sección transversal de una ola en agua (Figura 6.2 ◀) muestra que es periódica: el patrón de crestas y valles se repite a intervalos regulares. La distancia entre crestas (o valles) sucesivas se denomina **longitud de onda**. El número de longitudes de onda completas, o *ciclos*, que pasan por un punto dado en un segundo es la **frecuencia** de la onda. Podemos determinar la frecuencia de una ola en agua si contamos el número de veces por segundo que un corcho que flota en el agua realiza un ciclo completo de movimiento ascendente y descendente.

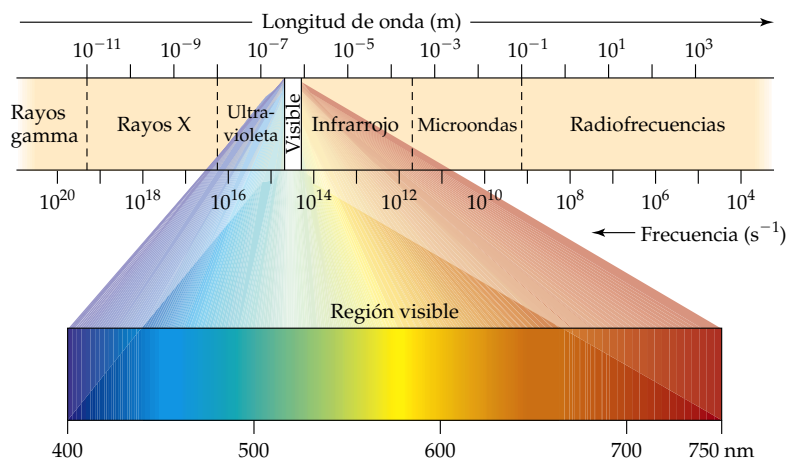
Las características ondulatorias de la radiación electromagnética se deben a las oscilaciones periódicas de las intensidades de las fuerzas electrónicas y magnéticas asociadas a la radiación. Podemos asignar una frecuencia y una longitud de onda a estas ondas electromagnéticas, como se ilustra en la figura 6.3 ▼. Dado que toda radiación electromagnética se mueve a la velocidad de la luz, existe una relación entre la longitud de onda y la frecuencia. Si la longitud de onda es larga, menos ciclos de la onda pasarán por un punto dado cada segundo; por tanto, la frecuencia será baja. Por otro lado, para que una onda tenga una frecuencia alta, la distancia entre las crestas de la onda deberá ser pequeña (longitud de onda corta). Esta relación inversa entre la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética puede expresarse con la ecuación siguiente:

$$\nu \lambda = c \quad [6.1]$$

donde  $\nu$  (nu) es la frecuencia,  $\lambda$  (lambda) es la longitud de onda y  $c$  es la velocidad de la luz.

▼ **Figura 6.3** La energía radiante tiene características de onda; consta de ondas electromagnéticas. Obsérvese que, cuanto más corta es la longitud de onda,  $\lambda$ , más alta es la frecuencia,  $\nu$ . La longitud de onda en (b) es la mitad de la longitud de onda en (a), así que su frecuencia es dos veces más grande. La *amplitud* de la onda está relacionada con la intensidad de la radiación. Es el alcance máximo de la oscilación de la onda. En estos diagramas se mide como la distancia vertical entre la línea media de la onda y su cresta; Las ondas en (a) y (b) tienen la misma amplitud. La onda en (c) tiene la misma frecuencia que en (b), pero su amplitud es menor.





◀ **Figura 6.4** Longitudes de onda de radiación electromagnética, características de distintas regiones del espectro electromagnético. Adviértase que el color se puede expresar cuantitativamente por su longitud de onda.

En la figura 6.4 ▲ se muestran los diversos tipos de radiación electromagnética dispuestos en orden de longitud de onda creciente, representación que se conoce como *espectro electromagnético*. Adviértase que las longitudes de onda abarcan una gama enorme. Las longitudes de onda de los rayos gamma son similares a los diámetros de los núcleos atómicos, en tanto que las de las ondas de radio pueden ser más largas que un campo de fútbol. Cabe señalar también que la luz visible, que corresponde a longitudes de onda entre 400 y 700 nm aproximadamente, es una porción extremadamente pequeña del espectro electromagnético. Podemos ver la luz visible a causa de las reacciones químicas que ella causa en nuestros ojos. La unidad de longitud que se escoge para expresar la longitud de onda depende del tipo de radiación, como se muestra en la tabla 6.1 ▼.

La frecuencia se expresa en ciclos por segundo, unidad que también se llama *hertz* (Hz). Como se sobreentiende que se trata de ciclos, las unidades de la frecuencia suelen darse simplemente como “por segundo”, que se denota con  $s^{-1}$  o /s. Por ejemplo, una frecuencia de 820 kilohertz (kHz), típica de una estación de radio AM, podría escribirse como  $820,000 s^{-1}$ .

#### EJERCICIO TIPO 6.1

En el margen se representan dos ondas electromagnéticas. (a) ¿Cuál tiene mayor frecuencia? (b) Si una onda representa luz visible y la otra representa radiación infrarroja, ¿cuál es cuál?

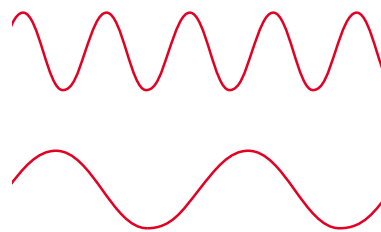
**Solución (a)** La onda de abajo tiene mayor longitud de onda (mayor distancia entre crestas). Cuanto más larga es la longitud de onda, más baja es la frecuencia ( $\nu = c/\lambda$ ). Por tanto, la onda de abajo tiene la frecuencia más baja, y la de arriba tiene la frecuencia más alta.

**(b)** El espectro electromagnético (Figura 6.4) indica que la radiación infrarroja tiene mayor longitud de onda que la luz visible. Por tanto, la onda de abajo correspondería a la radiación infrarroja.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Si una de las ondas al margen representa luz azul, y la otra, luz roja, ¿cuál es cuál?

**Respuesta:** La onda de abajo tiene mayor longitud de onda (menor frecuencia), así que sería la luz roja.



**TABLA 6.1** Unidades de longitud de onda comunes para la radiación electromagnética

Unidad	Símbolo	Longitud (m)	Tipo de radiación
Angstrom	Å	$10^{-10}$	Rayos X
Nanómetro	nm	$10^{-9}$	Ultravioleta, visible
Micrómetro	$\mu\text{m}$	$10^{-6}$	Infrarrojo
Milímetro	mm	$10^{-3}$	Infrarrojo
Centímetro	cm	$10^{-2}$	Microondas
Metro	m	1	TV, radio



**EJERCICIO TIPO 6.2**

La luz amarilla que emite una lámpara de vapor de sodio empleada para iluminación pública tiene una longitud de onda de 589 nm. Calcule la frecuencia de esta radiación.

**Solución**

**Análisis:** Nos dan la longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación y nos piden calcular la frecuencia,  $\nu$ .

**Estrategia:** La relación entre la longitud de onda y la frecuencia está dada por la ecuación 6.1:

$$\nu\lambda = c$$

Podemos despejar la frecuencia,  $\nu$ , porque conocemos tanto  $\lambda$  como  $c$ . (La velocidad de la luz,  $c$ , es una constante fundamental cuyo valor se da en el texto o en la tabla de constantes fundamentales del interior de la contraportada.)

$$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

**Resolución:** Despejamos la frecuencia de la ecuación 6.1:

$$\nu = c/\lambda$$

Al insertar los valores de  $c$  y  $\lambda$ , nos percatamos de que las unidades de longitud en estas dos cantidades son diferentes. Podemos convertir la longitud de onda de nanómetros a metros para que las unidades se cancelen:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left( \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \text{ nm}} \right) \left( \frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right) = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

**Comprobación:** Esta frecuencia elevada es razonable porque la longitud de onda es corta. Las unidades son las correctas porque la frecuencia tiene unidades de "por segundo", o  $\text{s}^{-1}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) Un láser empleado para soldar retinas desprendidas produce radiación con una longitud de onda de 640.0 nm. Calcule la frecuencia de esta radiación. (b) Una estación de radio de FM difunde radiación electromagnética con una frecuencia de 103.4 MHz (megahertz; 1 MHz =  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Calcule la longitud de onda de esta radiación.

**Respuestas:** (a)  $4.688 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ; (b) 2.901 m



▲ **Figura 6.5** El color y la intensidad de la luz emitida por un objeto caliente depende de la temperatura del objeto. La temperatura es máxima en el centro de este vaciado de acero fundido. Por ello, la luz emitida por el centro es más intensa y tiene longitud de onda más corta.

## 6.2 Energía cuantizada y fotones

Aunque el modelo ondulatorio de la luz explica muchos aspectos de su comportamiento, hay varios fenómenos que no puede explicar. Tres tienen mucho que ver con lo que sabemos acerca de la interacción entre la radiación electromagnética y los átomos. Estos tres fenómenos son: (1) la emisión de luz por parte de objetos calientes (llamada *radiación de cuerpo oscuro* porque los objetos estudiados se ven negros antes de calentarse), (2) la emisión de electrones por superficies metálicas en las que incide la luz (el *efecto fotoeléctrico*) y (3) la emisión de luz por átomos de gas excitados electrónicamente (*espectros de emisión*). Examinaremos aquí los primeros dos, y el tercero, en la Sección 6.3.

### Objetos calientes y cuantización de la energía

Cuando los sólidos se calientan, emiten radiación, que observamos como el brillo rojo de los quemadores de una estufa eléctrica o la luz blanca brillante de una bombilla de tungsteno. La distribución de longitudes de onda de la radiación depende de la temperatura; un objeto "al rojo vivo" es menos caliente que uno "al rojo blanco" (Figura 6.5 ◀). A fines del siglo XIX, varios físicos estaban estudiando este fenómeno, tratando de entender la relación entre la temperatura y la intensidad y longitud de onda de la radiación emitida. Las leyes conocidas de la física no podían explicar este fenómeno.

En 1900, un físico alemán llamado Max Planck (1858-1947) resolvió el problema con una hipótesis audaz: propuso que la energía sólo puede ser liberada (o absorbida) por los átomos en "paquetes" discretos con cierto tamaño mínimo. Planck dio el

nombre de **cuanto** (que significa “cantidad fija”) a la cantidad más pequeña de energía que se puede emitir o absorber como radiación electromagnética, y propuso que la energía,  $E$ , de un solo cuanto es igual a una constante multiplicada por su frecuencia:

$$E = h\nu \quad [6.2]$$

La constante  $h$ , llamada **constante de Planck**, tiene un valor de  $6.63 \times 10^{-34}$  joule-segundos (J-s). Según la teoría de Planck, la materia siempre emite o absorbe energía en múltiplos enteros de  $h\nu$ , por ejemplo  $h\nu$ ,  $2h\nu$ ,  $3h\nu$ , etc. Si la cantidad de energía emitida por un átomo es  $3h\nu$ , por ejemplo, decimos que se emitieron tres cuantos de energía. Además, decimos que las energías permitidas están cuantizadas; es decir, que sus valores están restringidos a ciertas cantidades. La revolucionaria propuesta de Planck de que la energía está cuantizada resultó ser correcta, y se le galardonó con el Premio Nobel en Física en 1918 por su trabajo sobre la teoría cuántica.

Si la idea de energías cuantizadas en lugar de continuas parece extraña, podría ser útil hacer una analogía con una rampa y una escalera (Figura 6.6 ▼). Cuando subimos por una rampa, nuestra energía potencial aumenta de forma uniforme y continua. Cuando subimos una escalera, sólo podemos pisar escalones individuales, nunca *entre* ellos, así que nuestra energía potencial está restringida a ciertos valores y por tanto está cuantizada.

Si la teoría cuántica de Planck es correcta, ¿por qué no son más obvios sus efectos en nuestra vida diaria? ¿Por qué los cambios de energía parecen continuos en vez de cuantizados? Cabe señalar que la constante de Planck es un número extremadamente pequeño, así que un cuanto de energía,  $h\nu$ , también es una cantidad extremadamente pequeña. Las reglas de Planck respecto a la ganancia o pérdida de energía siempre son las mismas, sea que nos ocupemos de objetos a la escala de nuestra experiencia ordinaria o de objetos microscópicos. En el caso de los objetos macroscópicos, como las personas, la ganancia o pérdida de un solo cuanto de energía pasa totalmente desapercibida. En cambio, si tratamos con materia en el nivel atómico, el impacto de las energías cuantizadas es mucho más significativo.

### El efecto fotoeléctrico y los fotones

A unos cuantos años después de que Planck presentara su teoría, los científicos comenzaron a percibir su aplicabilidad a una gran cantidad de observaciones experimentales. Pronto se hizo evidente que la teoría de Planck albergaba las semillas de una revolución en la forma como vemos el mundo físico. En 1905, Albert Einstein (1879-1955) usó la teoría cuántica de Planck para explicar el **efecto fotoeléctrico**, que



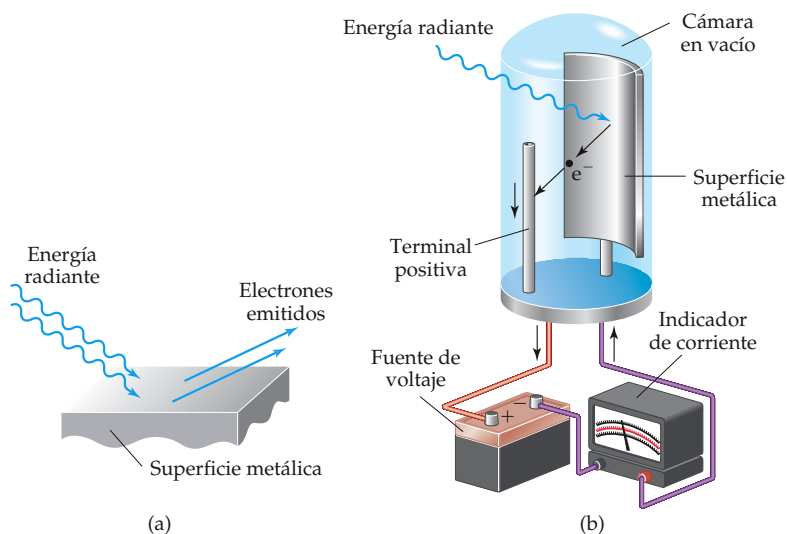
(a)




(b)

◀ **Figura 6.6** La energía potencial de una persona que sube por una rampa (a) aumenta de forma uniforme y continua, mientras que la de una persona que sube una escalera (b) aumenta de forma escalonada (cuantizada).

► **Figura 6.7** El efecto fotoeléctrico. Cuando fotones con energía lo bastante alta chocan con una superficie metálica, el metal emite electrones, como en (a). El efecto fotoeléctrico es el fundamento de la fotocelda que se muestra en (b). Los electrones emitidos son atraídos hacia la terminal positiva. En consecuencia, fluye una corriente en el circuito. Las fotoceldas se emplean en los medidores de luz para fotografía y en muchos otros dispositivos electrónicos.



 Ejercicios con el CD-ROM  
Efecto fotoeléctrico  
(Photoelectric Effect)

se ilustra en la figura 6.7 ▲. Se había observado experimentalmente que la incidencia de luz sobre una superficie metálica limpia hace que la superficie emita electrones. Para cada metal hay una frecuencia mínima de luz por debajo de la cual no se emiten electrones. Por ejemplo, la luz con una frecuencia de  $4.60 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  o mayor hace que el cesio metálico expulse electrones, pero la luz con una frecuencia más baja no tiene efecto alguno.

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein supuso que la energía radiante que incidía sobre la superficie metálica es una corriente de diminutos paquetes de energía. Cada paquete de energía, llamada **fotón**, se comporta como una pequeñísima partícula. Extendiendo la teoría cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada fotón debía tener una energía proporcional a la frecuencia de la luz,  $E = h\nu$ . Así, la energía radiante misma está cuantizada.

$$\text{Energía de fotón} = E = h\nu \quad [6.3]$$

Cuando un fotón choca con el metal, podría desaparecer literalmente. Cuando esto sucede, el fotón podría transferir su energía a un electrón del metal. Se requiere cierta cantidad de energía para que el electrón venza las fuerzas de atracción que lo mantienen dentro del metal. Si los fotones de la radiación tienen menos energía que este umbral energético, el electrón no podrá escapar de la superficie metálica, aunque el haz de luz sea intenso. Si los fotones tienen suficiente energía, se emiten electrones. Si los fotones tienen más que la energía mínima necesaria para liberar electrones, el exceso aparece como energía cinética de los electrones emitidos.

Para entender mejor lo que es un fotón, imagine que tiene una fuente de luz que produce radiación con una sola longitud de onda, y que puede encender y apagar la luz de forma cada vez más rápida para producir ráfagas de energía cada vez más pequeñas. La teoría fotónica de Einstein nos dice que tarde o temprano produciríamos la ráfaga de energía más pequeña posible, dada por  $E = h\nu$ . Esta ráfaga mínima de energía consiste en un solo fotón de luz.

**EJERCICIO TIPO 6.3**

Calcule la energía de un fotón de luz amarilla cuya longitud de onda es de 589 nm.

**Solución**

**Análisis:** Nuestra tarea es calcular la energía,  $E$ , de un fotón, dada  $\lambda = 589$  nm.

**Estrategia:** Podemos usar la ecuación 6.1 para convertir la longitud de onda en una frecuencia:

$$\nu = c/\lambda$$

Luego usamos la ecuación 6.3 para calcular energía:

$$E = h\nu$$

El valor de la constante de Planck se da tanto en el texto como en la tabla de constantes físicas del interior de la carpeta:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

**Resolución:** La frecuencia,  $\nu$ , se calcula a partir de la longitud de onda dada, como en el EJERCICIO TIPO 6.2:

$$\nu = c/\lambda = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Así, tenemos

$$E = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

**Comentario:** Si un fotón de energía radiante proporciona  $3.37 \times 10^{-19}$  J, un mol de tales fotones proporcionará

$$(6.02 \times 10^{23} \text{ fotones/mol})(3.37 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}) = 2.03 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

Ésta es la magnitud de las entalpías de reacción (Sección 5.4), así que la radiación puede romper enlaces químicos y producir las llamadas *reacciones fotoquímicas*.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) Un láser emite luz con una frecuencia de  $4.69 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Calcule la energía de un fotón de la radiación de este láser. (b) El láser emite una ráfaga o pulsación de energía que contiene  $5.0 \times 10^{17}$  fotones de esta radiación. Calcule la energía total de esa pulsación. (c) Si el láser emite  $1.3 \times 10^{-2}$  J de energía durante una pulsación, ¿cuántos fotones emite durante esa pulsación?

**Respuestas:** (a)  $3.11 \times 10^{-19}$  J; (b) 0.16 J; (c)  $4.2 \times 10^{16}$  fotones

La idea de que la energía de la luz depende de su frecuencia nos ayuda a entender los diversos efectos que diferentes tipos de radiación electromagnética tienen sobre la materia. Por ejemplo, la elevada frecuencia (longitud de onda corta) de los rayos X (Figura 6.4) hace que los fotones de este tipo tengan alta energía, suficiente para causar daños a los tejidos e incluso cáncer. Es por ello que normalmente se colocan avisos cerca de los equipos de rayos X para advertirnos de la radiación de alta energía.

Si bien la teoría de Einstein de la luz explica el efecto fotoeléctrico y muchas otras observaciones, presenta un dilema: ¿la luz es una onda o consiste en partículas? El hecho es que la luz posee propiedades de las dos cosas. Se comporta macroscópicamente como una onda, pero consiste en un conjunto de fotones. Es cuando examinamos fenómenos en el nivel atómico que percibimos sus propiedades de partículas. Es como si, después de describir toda una playa, comenzáramos a examinar los granos de arena que la constituyen.

## 6.3 Espectros de líneas y modelo de Bohr

El trabajo de Planck y Einstein preparó el camino para entender la forma en que los electrones están dispuestos en los átomos. En 1913, el físico danés Niels Bohr (Figura 6.8) ofreció una explicación teórica de los espectros de líneas, otro fenómeno que había intrigado a los científicos del siglo XIX. Examinaremos primero este fenómeno y luego consideraremos el uso que Bohr hizo de las ideas de Planck y Einstein.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Pruebas de flama para metales  
(Flame Tests for Metals)



▲ **Figura 6.8** Niels Bohr (derecha) con Albert Einstein. Bohr (1885-1962) hizo muy importantes contribuciones a la teoría cuántica. Entre 1911 y 1913, estudió en Inglaterra, trabajando primero con J. J. Thomson en la Cambridge University y luego con Ernest Rutherford en la University of Manchester. Bohr publicó su teoría cuántica del átomo en 1914 y recibió el Premio Nobel de Física en 1922.



▲ **Figura 6.9** Rayo láser reflejado en la superficie de un disco compacto (CD). Los reproductores de CD y otros dispositivos similares utilizan un pequeño haz de luz láser para leer la información del disco.

## Espectros de líneas

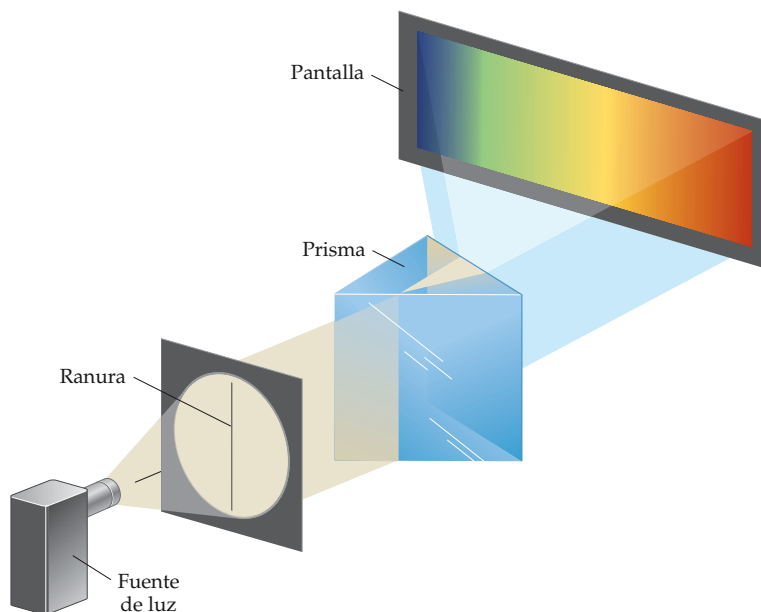
Una fuente dada de energía radiante puede emitir una sola longitud de onda, como en la luz de un láser (Figura 6.9 ◀). Decimos que la radiación formada por una sola longitud de onda es *monocromática*. Sin embargo, la mayor parte de las fuentes de radiación comunes, incluidas las bombillas y las estrellas, producen radiación que contiene muchas longitudes de onda distintas. Cuando la radiación de las fuentes es separada en sus componentes de longitud de onda diferentes, obtenemos un **espectro**. La figura 6.10 ▼ muestra cómo un prisma puede dispersar la luz de una bombilla. El espectro así producido consiste en una gama continua de colores: el violeta se funde en el azul, el azul en el verde, etc., sin huecos. Esta gama de colores, que contiene luz de todas las longitudes de onda, es un **espectro continuo**. El ejemplo más conocido de espectro continuo es el arcoíris, que se produce cuando gotas de lluvia o neblina dispersan la luz solar.

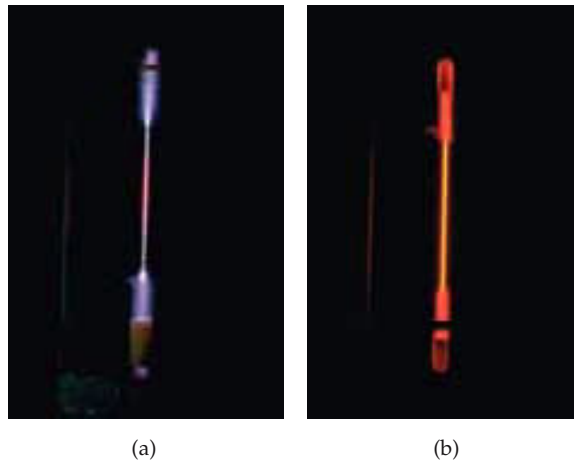
No todas las fuentes de radiación producen un espectro continuo. Si colocamos diferentes gases a presión reducida dentro de un tubo y aplicamos un voltaje elevado, los gases emiten luz de diferentes colores (Figura 6.11 ►). La luz emitida por el gas neón es el brillo rojo-anaranjado tan conocido de muchas luces “de neón”, mientras que el vapor de sodio emite la luz amarilla característica de algunos arbotantes modernos. Si pasamos por un prisma la luz proveniente de tales tubos, sólo observaremos líneas de unas cuantas longitudes de onda en los espectros que se obtienen, como se muestra en la figura 6.12 ►. Las líneas coloridas están separadas por regiones negras, que corresponden a longitudes de onda que están ausentes en la luz. Un espectro que sólo contiene radiación de longitudes de onda específicas se denomina **espectro de líneas**.

Cuando los científicos detectaron por primera vez el espectro de líneas del hidrógeno a mediados del siglo XIX, quedaron fascinados por su sencillez. En 1885, un maestro de escuela suizo llamado Johann Balmer observó que las frecuencias de las cuatro líneas del hidrógeno que se muestran en la figura 6.12 se ajustaban a una fórmula curiosamente simple. Se hallaron líneas adicionales en las regiones del ultravioleta y el infrarrojo. Pronto, la ecuación de Balmer se extendió a una más general, llamada *ecuación de Rydberg*, que permite calcular las longitudes de onda de todas las líneas espectrales del hidrógeno:

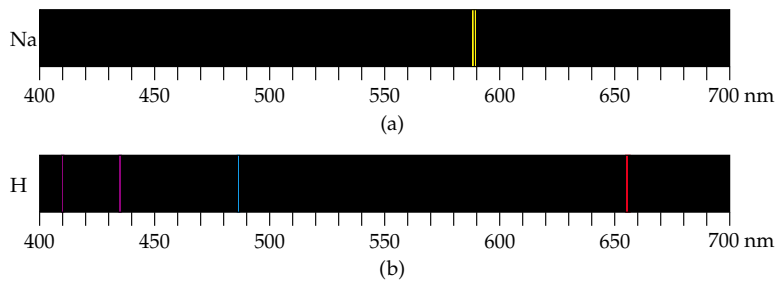
$$\frac{1}{\lambda} = (R_H) \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [6.4]$$

► **Figura 6.10** Se produce un espectro visible continuo cuando un haz angosto de luz blanca se hace pasar por un prisma. La luz blanca podría ser luz solar o luz de una lámpara incandescente.





◀ **Figura 6.11** Diferentes gases emiten luz con diferentes colores característicos cuando se excitan en una descarga eléctrica: (a) hidrógeno, (b) neón.



◀ **Figura 6.12** El espectro de líneas de (a) Na; (b) H.

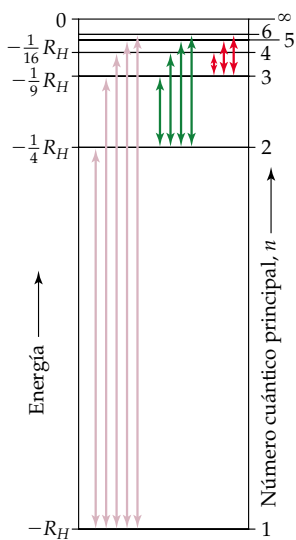
En esta fórmula,  $\lambda$  es la longitud de onda de la línea espectral,  $R_H$  es la *constante de Rydberg* ( $1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ) y  $n_1$  y  $n_2$  son enteros positivos, siendo  $n_2$  mayor que  $n_1$ . ¿Cómo podía explicarse la extraordinaria sencillez de esta ecuación? Se requirieron 30 años más para contestar esta pregunta, como veremos en la siguiente sección.

## Modelo de Bohr

Después que Rutherford descubriera la naturaleza nuclear del átomo (Sección 2.2), los científicos pensaron en el átomo como un “sistema solar microscópico” en el que los electrones estaban en órbita alrededor del núcleo. Para explicar el espectro de líneas del hidrógeno, Bohr supuso inicialmente que los electrones se movían en órbitas circulares alrededor del núcleo. Sin embargo, según la física clásica una partícula con carga eléctrica (como un electrón) que se mueve en una trayectoria circular debería perder energía continuamente por emisión de radiación electromagnética. Al perder energía, el electrón tendría que seguir una espiral hasta caer en el núcleo. Bohr enfocó este problema de forma similar a como Planck había abordado el problema de la naturaleza de la radiación emitida por los objetos calientes: supuso que las leyes conocidas de la física eran inadecuadas para describir todos los aspectos de los átomos. Además, Bohr adoptó la idea de Planck de que las energías están cuantizadas.

Bohr basó su modelo en tres postulados:

1. Sólo están permitidas órbitas con ciertos radios, correspondientes a ciertas energías definidas, para los electrones de un átomo.
2. Un electrón en una órbita permitida tiene una energía específica y está en un estado de energía “permitido”. Un electrón en un estado de energía permitido no irradia energía, y por tanto, no cae en espiral hacia el núcleo.
3. Un electrón sólo emite o absorbe energía cuando pasa de un estado permitido de energía a otro. Esta energía se emite o absorbe en forma de fotón,  $E = h\nu$ .



▲ **Figura 6.13** Niveles de energía del átomo de hidrógeno en el modelo de Bohr. Las flechas indican las transiciones del electrón de un estado de energía permitido a otro. Los estados que se muestran son aquellos para los cuales  $n = 1$  hasta  $n = 6$ , y el estado para  $n = \infty$ , en el cual la energía,  $E$ , es igual a cero.

### Los estados de energía del átomo de hidrógeno

Con base en sus tres postulados y utilizando ecuaciones clásicas del movimiento y de la interacción de cargas eléctricas, Bohr calculó las energías correspondientes a cada una de las órbitas permitidas. Dichas energías se ajustan a la fórmula siguiente:

$$E = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad [6.5]$$

El entero  $n$ , que puede tener valores de 1 a infinito, se denomina *número cuántico*. Cada órbita corresponde a un valor distinto de  $n$ , y el radio de la órbita aumenta al aumentar  $n$ . Así, la primera órbita permitida (la más cercana al núcleo) tiene  $n = 1$ , la siguiente órbita permitida (la segunda más cercana al núcleo) tiene  $n = 2$ , y así sucesivamente.

Las energías del electrón de un átomo de hidrógeno dadas por la ecuación 6.5 son negativas para todos los valores de  $n$ . Cuanto más baja (más negativa) es la energía, más estable es el átomo. La energía es mínima (más negativa) con  $n = 1$ . Al aumentar  $n$ , la energía se hace cada vez menos negativa y, por tanto, aumenta. Podemos comparar la situación con una escalera cuyos travesaños están numerados desde el inferior hacia arriba. Cuanto más alto subamos en la escalera (mayor valor de  $n$ ), mayor será la energía. El estado de energía más bajo ( $n = 1$ , análogo al travesaño inferior) se denomina **estado basal** del átomo. Cuando un electrón está en una órbita de más alta energía (menos negativa) — $n = 2$  o más— decimos que el átomo está en un **estado excitado**. En la figura 6.13 ◀ se muestra la energía del electrón de un átomo de hidrógeno para varios valores de  $n$ .

¿Qué sucede con el radio de la órbita y la energía cuando  $n$  se hace infinitamente grande? El radio aumenta según  $n^2$ , así que llegamos a un punto en el que el electrón está totalmente separado del núcleo. Cuando  $n = \infty$ , la energía es cero.

$$E = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{\infty^2} \right) = 0$$

Así, el estado en el que el electrón se arranca del núcleo es el estado de referencia, o de cero energía, del átomo de hidrógeno. Tal estado de energía cero tiene una energía *más alta* que los estados con energías negativas.

En su tercer postulado, Bohr supuso que el electrón podía “saltar” de un estado de energía permitido a otro absorbiendo o emitiendo fotones, cuya energía radiante correspondía exactamente a la diferencia de energía entre los dos estados. Para que un electrón pase a un estado de energía más alta (con un valor mayor de  $n$ ) se debe absorber energía. Por otro lado, se emite energía cuando el electrón salta a un estado de energía más bajo (con un valor menor de  $n$ ). Por tanto, si un electrón salta de un estado inicial con energía  $E_i$  a un estado final con energía  $E_f$ , el cambio de energía estará dado por las relaciones siguientes:

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{\text{fotón}} = h\nu \quad [6.6]$$

Por consiguiente, el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno dice que ese átomo sólo puede absorber o emitir las frecuencias de luz específicas que satisfacen la ecuación 6.6.

Si sustituimos la expresión de energía de la ecuación 6.5 en la ecuación 6.6 y recordamos que  $\nu = c/\lambda$ , tenemos

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad [6.7]$$

En esta ecuación,  $n_i$  y  $n_f$  son los números cuánticos principales de los estados inicial y final del átomo, respectivamente. Si  $n_f$  es menor que  $n_i$ , el electrón se acerca al núcleo y  $\Delta E$  es un número negativo, lo que indica que el átomo libera energía. Por ejemplo, si el electrón pasa de  $n_i = 3$  a  $n_f = 1$ , tenemos

$$\Delta E = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{8}{9} \right) = -1.94 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Ahora que conocemos la energía del fotón emitido, podemos calcular su frecuencia o su longitud de onda. Para la longitud de onda, tenemos

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{1.94 \times 10^{-18} \text{ J}} = 1.03 \times 10^{-7} \text{ m}$$

No hemos incluido en este cálculo el signo negativo de la energía porque la longitud de onda y la frecuencia siempre se informan como cantidades positivas. La dirección del flujo de energía se indica diciendo que se *emitió* un fotón con longitud de onda de  $1.03 \times 10^{-7} \text{ m}$ .

Si despejamos  $1/\lambda$  de la ecuación 6.7 y excluimos el signo negativo, vemos que esta ecuación, resultado de la teoría de Bohr, corresponde a la ecuación de Rydberg, ecuación 6.4, que se obtuvo a partir de datos experimentales:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2.18 \times 10^{-18} \text{ J}}{hc} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Efectivamente, la combinación de constantes,  $(2.18 \times 10^{-18} \text{ J})/hc$ , da la constante de Rydberg,  $R_H$ , con precisión de tres cifras significativas,  $1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Así pues, la existencia de líneas espectrales puede atribuirse a los saltos cuantizados de electrones entre los niveles de energía.

#### EJERCICIO TIPO 6.4

Utilizando la figura 6.13, prediga cuál de las transiciones electrónicas siguientes produce la línea espectral de mayor longitud de onda:  $n = 2$  a  $n = 1$ ,  $n = 3$  a  $n = 2$ , o  $n = 4$  a  $n = 3$ .

**Solución** La longitud de onda aumenta cuando la frecuencia disminuye ( $\lambda = c\nu$ ). Por tanto, la longitud de onda más larga estará asociada a la frecuencia más baja. Según la ecuación de Planck,  $E = h\nu$ , la frecuencia más baja está asociada a la energía más baja. En la figura 6.13, la línea más corta representa el cambio de energía más pequeño. Por tanto, la transición de  $n = 4$  a  $n = 3$  produce la línea de longitud de onda más larga (más baja frecuencia).

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Indique si cada una de las transiciones electrónicas siguientes emite energía o requiere absorción de energía: (a)  $n = 3$  a  $n = 1$ ; (b)  $n = 2$  a  $n = 4$ .

**Respuestas:** (a) emite energía; (b) requiere absorción de energía

### Limitaciones del modelo de Bohr

Si bien el modelo de Bohr ofrece una explicación del espectro de líneas del átomo de hidrógeno, no puede explicar los espectros de otros átomos, o sólo lo hace de manera muy burda. Además, describir un electrón meramente como una partícula pequeña que da vueltas en torno al núcleo presenta un problema. Como veremos en la Sección 6.4, el electrón exhibe propiedades de las ondas, y nuestro modelo de la estructura electrónica debe contemplar ese hecho. El modelo de Bohr sólo fue un importante paso en el camino hacia el desarrollo de un modelo más completo. Lo más importante del modelo de Bohr es que introduce dos ideas fundamentales que están incorporadas en nuestro modelo vigente: (1) los electrones sólo existen en ciertos niveles discretos de energía, que se describen con números cuánticos; y (2) en el movimiento de un electrón de un nivel a otro interviene energía. Además, una parte de la terminología asociada a nuestro nuevo modelo se remonta al modelo de Bohr. Por ejemplo, todavía usamos la idea de estados basales y estados excitados para describir las estructuras electrónicas de los átomos.



## 6.4 El comportamiento ondulatorio de la materia

En los años que siguieron al desarrollo del modelo del átomo de hidrógeno de Bohr, la naturaleza dual de la energía radiante se convirtió en un concepto conocido. Dependiendo de las circunstancias experimentales, la radiación parece tener un carácter ondulatorio o de partícula (fotón). Louis de Broglie (1892-1987), quien estaba trabajando en su tesis de doctorado en física en la Sorbona de París, extendió audazmente esta idea. Si, en las condiciones apropiadas, la energía radiante se podía comportar como si fuera una corriente de partículas, ¿podría la materia, en condiciones apropiadas, exhibir las propiedades de una onda? Supongamos que consideramos al electrón en órbita alrededor del núcleo de un átomo de hidrógeno como una onda, con una longitud de onda característica. De Broglie sugirió que el electrón, en su trayectoria circular alrededor del núcleo, tiene asociada una longitud de onda específica, y propuso que la longitud de onda característica del electrón o de cualquier otra partícula depende de su masa,  $m$ , y su velocidad,  $v$ .

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad [6.8]$$

( $h$  es la constante de Planck). La cantidad  $mv$  para cualquier objeto es su **cantidad de movimiento** o (**momentum**). De Broglie utilizó el término **ondas de materia** para describir las características ondulatorias de las partículas materiales.

Puesto que la hipótesis de De Broglie es aplicable a toda la materia, cualquier objeto con masa  $m$  y velocidad  $v$  daría origen a una onda de materia característica. Sin embargo, la ecuación 6.8 indica que la longitud de onda asociada a un objeto de tamaño ordinario, como una pelota de golf, es tan pequeña que está más allá del alcance de cualquier posible observación. Esto no sucede con el electrón porque su masa es muy pequeña, como vemos en el EJERCICIO TIPO 6.5.

### EJERCICIO TIPO 6.5

Calcule la longitud de onda de un electrón que tiene una velocidad de  $5.97 \times 10^6$  m/s. (La masa del electrón es de  $9.11 \times 10^{-28}$  g.)

#### Solución

**Análisis:** Nos dan la masa,  $m$ , y la velocidad,  $v$ , del electrón, y debemos calcular su longitud de onda de De Broglie,  $\lambda$ .

**Estrategia:** La longitud de onda de una partícula en movimiento está dada por la ecuación 6.8, así que, para calcular  $\lambda$ , basta con insertar en ella las cantidades conocidas,  $h$ ,  $m$  y  $v$ . Al hacerlo, debemos fijarnos bien en las unidades.

**Resolución:** Usamos el valor de la constante de Planck,  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J-s, y recordamos que  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ .

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}{(9.11 \times 10^{-28} \text{ g})(5.97 \times 10^6 \text{ m/s})} \left( \frac{1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{1 \text{ J}} \right) \left( \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) \\ &= 1.22 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.122 \text{ nm} \end{aligned}$$

**Comentario:** Si comparamos este valor con las longitudes de onda de las radiaciones electromagnéticas que se muestran en la figura 6.4, veremos que la longitud de onda de este electrón es similar a la de los rayos X.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la velocidad de un neutrón cuya longitud de onda de De Broglie es 500 pm. La masa del neutrón se da en la tabla del interior de la contraportada de este libro.

**Respuesta:**  $7.92 \times 10^2$  m/s

Unos cuantos años después de que De Broglie publicara su teoría, las propiedades ondulatorias del electrón se demostraron experimentalmente. Los electrones eran

difractados por cristales, igual que los rayos X. Así, una corriente de electrones exhibe el mismo tipo de comportamiento ondulatorio que la radiación electromagnética.

La técnica de difracción de electrones se ha desarrollado mucho. En el microscopio electrónico se aprovechan las características ondulatorias de los electrones para obtener imágenes de objetos diminutos. Este microscopio es una herramienta importante para estudiar fenómenos superficiales con una amplificación muy alta. La figura 6.14 ► es una fotografía de una imagen de microscopio electrónico, y demuestra que las pequeñísimas partículas de materia se pueden comportar como ondas.

### El principio de incertidumbre

El descubrimiento de las propiedades ondulatorias de la materia hizo surgir nuevas e interesantes preguntas acerca de la física clásica. Consideremos, por ejemplo, una pelota que baja rodando por una rampa. Si usamos física clásica, podremos calcular con gran exactitud la posición de la pelota, su dirección de movimiento y su rapidez en cualquier instante. ¿Podemos hacer lo mismo con un electrón que exhibe propiedades ondulatorias? Una onda se extiende en el espacio, y su posición no está definida con precisión. Por tanto, podríamos suponer que no es posible determinar exactamente dónde está ubicado un electrón en un instante específico.

El físico alemán Werner Heisenberg (Figura 6.15 ►) llegó a la conclusión de que la naturaleza dual de la materia impone una limitación fundamental a la precisión con que podemos conocer tanto la posición como la trayectoria (momentum) de cualquier objeto. La limitación se vuelve importante sólo cuando tratamos con materia en el nivel subatómico (es decir, masas tan pequeñas como las de un electrón). El postulado de Heisenberg se conoce como **principio de incertidumbre**. Si aplicamos este principio a los electrones de un átomo, nos dice que es inherentemente imposible conocer simultáneamente la trayectoria (momentum) del electrón y su posición exacta en el espacio.

Heisenberg relacionó matemáticamente la incertidumbre de la posición ( $\Delta x$ ) y la incertidumbre de la trayectoria (momentum) ( $\Delta mv$ ) con una cantidad en la que interviene la constante de Planck:

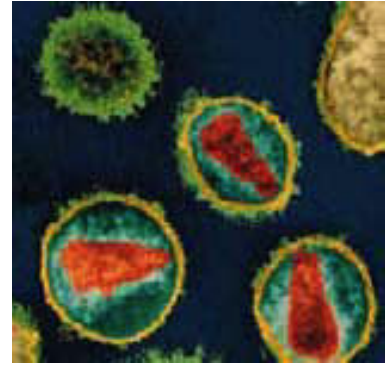
$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{4\pi} \quad [6.9]$$

Un rápido cálculo ilustra las extraordinarias implicaciones del principio de incertidumbre. El electrón tiene una masa de  $9.11 \times 10^{-31}$  kg y se mueve con una velocidad media de  $5 \times 10^6$  m/s en un átomo de hidrógeno. Supongamos que conocemos la velocidad con una incertidumbre de 1% [es decir, una incertidumbre de (0.01) ( $5 \times 10^6$  m/s) =  $5 \times 10^4$  m/s] y que ésta es la única fuente de incertidumbre importante en la trayectoria (momentum), de modo que  $\Delta mv = m\Delta v$ . Entonces, podemos usar la ecuación 6.9 para calcular la incertidumbre en la posición del electrón:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}{4\pi(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5 \times 10^4 \text{ m/s})} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Dado que el diámetro de un átomo de hidrógeno es de sólo  $2 \times 10^{-10}$  m, la incertidumbre es mucho mayor que el tamaño del átomo. Por tanto, en realidad no tenemos idea de dónde está ubicado el electrón dentro del átomo. Por otra parte, si repitiéramos el cálculo con un objeto de masa ordinaria, como una pelota de tenis, la incertidumbre sería tan pequeña que no tendría sentido tomarla en cuenta. En ese caso,  $m$  es grande y  $\Delta x$  está fuera del ámbito de medición, por lo que no tiene importancia práctica.

La hipótesis de De Broglie y el principio de incertidumbre de Heisenberg prepararon la escena para una nueva teoría de la estructura atómica que tiene aplicación más amplia. En este nuevo enfoque, se abandona cualquier intento por definir precisamente la ubicación y la trayectoria instantáneas de los electrones. Se reconoce la naturaleza ondulatoria del electrón, y su comportamiento se describe en términos apropiados para las ondas. El resultado es un modelo que describe con precisión la energía del electrón y describe su ubicación en términos de probabilidades.



► **Figura 6.14** Imagen coloreada del virus de inmunodeficiencia humana (VIH) captada por un microscopio electrónico con una amplificación de 240,000. Este microscopio aprovecha el comportamiento ondulatorio de una corriente de electrones de la misma manera que un microscopio convencional aprovecha el comportamiento ondulatorio de un haz de luz.



► **Figura 6.15** Werner Heisenberg (1901-1976). Cuando era asistente postdoctoral de Niels Bohr, Heisenberg formuló su famoso principio de incertidumbre. A la edad de 25 años, asumió la jefatura del departamento de física teórica de la Universidad de Leipzig. A los 32 años, Heisenberg se convirtió en uno de los científicos más jóvenes galardonados con el Premio Nobel.



## Una perspectiva más detallada Medición y el principio de incertidumbre

Siempre que se efectúa una medición, existe cierta incertidumbre. Nuestra experiencia con objetos de dimensiones ordinarias, como pelotas o trenes o equipo de laboratorio, indica que podemos reducir la incertidumbre de una medición utilizando instrumentos más precisos. De hecho, cabría esperar que la incertidumbre de una medición pudiera hacerse indefinidamente pequeña. No obstante, el principio de incertidumbre dice que existe un límite real para la exactitud de las mediciones. Este límite no es una restricción de la calidad con que es posible fabricar instrumentos; más bien, es inherente a la Naturaleza. Este límite no tiene consecuencias prácticas cuando tratamos con objetos de tamaño ordinario, pero sus implicaciones son enormes cuando tratamos con partículas subatómicas, como los electrones.

Para medir un objeto, debemos perturbarlo, al menos un poco, con nuestro dispositivo de medición. Imagine que usa una linterna para encontrar una pelota de hule grande en un cuarto oscuro. Usted ve la pelota cuando la luz de la linterna rebota en la pelota e incide en sus ojos. Si un haz de fotones choca con un objeto de ese tamaño, no altera su posición ni cantidad de movimiento de forma apreciable. Imaginemos, empero, que nos interesa encontrar un electrón rebotando luz de él hacia algún detector. Los objetos no pueden localizarse con una exactitud mayor que la longitud de onda de la radiación empleada; por tanto, si queremos una medición de posi-

ción exacta para un electrón, deberemos usar una longitud de onda corta. Esto implica la necesidad de usar fotones de alta energía. Cuanta más energía tengan los fotones, más ímpetu impartirán al electrón cuando choquen con él, y alterarán el movimiento del electrón de forma impredecible. El intento por medir exactamente la posición del electrón introduce una incertidumbre considerable en su trayectoria (momentum); el acto de medir la posición del electrón en un instante hace inexacto nuestro conocimiento de su posición futura.

Supongamos, entonces, que usamos fotones con una longitud de onda mayor. Dado que estos fotones tienen menor energía, la cantidad de movimiento del electrón no cambia tanto durante la medición, pero su posición se conocerá con menor exactitud. Ésta es la esencia del principio de incertidumbre: *Existe una incertidumbre en el conocimiento ya sea de la posición o de la trayectoria del electrón que no puede reducirse más allá de cierto nivel mínimo.* Cuanta mayor sea la exactitud con que se conoce una, menor será la exactitud con que se conoce la otra. Aunque nunca podemos conocer la posición y la trayectoria exactas del electrón, podemos hablar acerca de la probabilidad de que esté en ciertas posiciones del espacio. En la Sección 6.5 introduciremos un modelo del átomo que da la probabilidad de encontrar electrones con energías específicas en ciertas posiciones en los átomos.

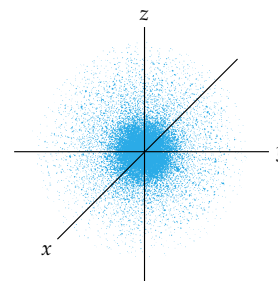
## 6.5 Mecánica cuántica y orbitales atómicos

En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961) propuso una ecuación, ahora conocida como ecuación de onda de Schrödinger, que incorpora los comportamientos tanto ondulatorio como de partícula del electrón. Los trabajos de Schrödinger inauguraron una nueva forma de tratar las partículas subatómicas conocida como *mecánica cuántica* o *mecánica ondulatoria*. La aplicación de la ecuación de Schrödinger requiere cálculo avanzado, y no nos ocuparemos de los detalles de este enfoque. Lo que haremos será considerar cualitativamente los resultados que obtuvo, pues ofrecen una nueva y potente forma de visualizar la estructura electrónica. Comencemos por examinar la estructura electrónica del átomo más simple, el del hidrógeno.

La resolución de la ecuación de Schrödinger da lugar a una serie de funciones matemáticas llamadas **funciones de onda** que describen la onda de materia del electrón. Estas funciones por lo regular se representan con el símbolo  $\psi$  (la letra griega minúscula *psi*). Aunque la función de onda en sí no tiene un significado físico directo, su cuadrado,  $\psi^2$ , proporciona información acerca de la ubicación de un electrón cuando está en un estado de energía permitido.

En el caso del átomo de hidrógeno, las energías permitidas son las mismas que predice el modelo de Bohr. Sin embargo, el modelo de Bohr supone que el electrón está en una órbita circular con cierto radio alrededor del núcleo. En el modelo de la mecánica cuántica, la ubicación del electrón no se puede describir con tanta sencillez. El principio de incertidumbre sugiere que si conocemos la trayectoria (momentum) del electrón con gran exactitud, nuestro conocimiento simultáneo de su posición es muy incierto. Por tanto, no es realista querer especificar la ubicación de un electrón individual en la cercanía del núcleo. Más bien, debemos contentarnos con una especie de conocimiento estadístico. Así, en el modelo de la mecánica cuántica hablamos de la *probabilidad* de que el electrón esté en cierta región del espacio en un instante dado. De hecho, el cuadrado de la función de onda,  $\psi^2$ , en un punto dado del espacio representa la probabilidad de que el electrón se encuentre en ese lugar. Por esta razón, llamamos a  $\psi^2$  la **densidad de probabilidad**.

Una forma de representar la probabilidad de encontrar un electrón en diversas regiones de un átomo se muestra en la figura 6.16 ►. En esta figura, la densidad de los puntos representa la probabilidad de encontrar el electrón. Las regiones con una densidad alta de puntos corresponden a valores relativamente grandes de  $\psi^2$ . La **densidad electrónica** es otra forma de expresar la probabilidad: decimos que las regiones en las que es muy probable encontrar electrones son regiones de alta densidad electrónica. En la Sección 6.6 abundaremos sobre las formas de representar la densidad electrónica.



▲ **Figura 6.16** Distribución de densidad electrónica en el estado basal del átomo de hidrógeno.

## Orbitales y números cuánticos

La solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno produce un conjunto de funciones de onda con sus correspondientes energías. Estas funciones de onda se denominan **orbitales**. Cada orbital describe una distribución específica de densidad electrónica en el espacio, dada por su densidad de probabilidad. Por tanto, cada orbital tiene una energía y una forma características. Por ejemplo, el orbital de más baja energía del átomo de hidrógeno tiene una energía de  $-2.18 \times 10^{-18}$  J y la forma que se ilustra en la figura 6.16. Cabe señalar que un *orbital* (modelo de la mecánica cuántica) no es lo mismo que una *órbita* (modelo de Bohr). El modelo de la mecánica cuántica no habla de órbitas porque no es posible medir ni seguir con precisión el movimiento del electrón en un átomo (principio de incertidumbre de Heisenberg).

El modelo de Bohr introdujo un solo número cuántico,  $n$ , para describir una órbita. El modelo de la mecánica cuántica emplea tres números cuánticos,  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , para describir un orbital. Consideremos qué información se obtiene de cada uno de éstos y cómo están relacionados entre sí.

1. El **número cuántico principal**,  $n$ , puede tener valores enteros positivos de 1, 2, 3, etc. Al aumentar  $n$ , el orbital se hace más grande, y el electrón pasa más tiempo lejos del núcleo. Un aumento en  $n$  también implica que el electrón tiene mayor energía, y por tanto, está unido menos firmemente al núcleo. En el caso del átomo de hidrógeno,  $E_n = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J})(1/n^2)$ , igual que en el modelo de Bohr.
2. El segundo número cuántico —el **número cuántico azimutal**,  $l$ — puede tener valores enteros de 0 a  $n - 1$  para cada valor de  $n$ . Este número cuántico define la forma del orbital. (Consideraremos estas formas en la Sección 6.6.) El valor de  $l$  para un orbital dado generalmente se designa con las letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ ,\* que corresponden a valores de  $l$  de 0, 1, 2 y 3, respectivamente, como se resume aquí:

Valor de $l$	0	1	2	3
Letra empleada	$s$	$p$	$d$	$f$

3. El **número cuántico magnético**,  $m_l$ , puede tener valores enteros entre  $l$  y  $-l$ , lo que incluye cero. Este número cuántico describe la orientación del orbital en el espacio, como veremos en la Sección 6.6.

El conjunto de orbitales que poseen el mismo valor de  $n$  se denomina **capa electrónica**. Por ejemplo, decimos que todos los orbitales que tienen  $n = 3$  están en la tercera capa. Además, el conjunto de orbitales que tienen los mismos valores de  $n$  y  $l$  se llama **subcapa**. Cada subcapa se designa con un número (el valor de  $n$ ) y una letra ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  o  $f$ , que corresponde al valor de  $l$ ). Por ejemplo, los orbitales que tienen  $n = 3$  y  $l = 2$  se denominan orbitales  $3d$  y están en la subcapa  $3d$ .

\*Las letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  provienen de las palabras inglesas *sharp* (agudo), *principal*, *diffuse* (difuso) y *fundamental*, que se usaban para describir ciertas características de los espectros antes de que se desarrollara la mecánica cuántica.

TABLA 6.2 Relación entre los valores de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  hasta  $n = 4$ 

$n$	Posibles valores de $l$	Designación de subcapa	Posibles valores de $m_l$	Número de orbitales en la subcapa	Número total de orbitales en la capa
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	1, 0, -1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

En la tabla 6.2 ▲ se resumen los posibles valores de los números cuánticos  $l$  y  $m_l$  para valores de  $n$  hasta  $n = 4$ . Las restricciones sobre los posibles valores de los números cuánticos dan pie a algunas observaciones muy importantes:

1. La capa con número cuántico principal  $n$  consiste en exactamente  $n$  subcapas. Cada subcapa corresponde a un valor permitido distinto de  $l$ , desde 0 hasta  $n - 1$ . Por tanto, la primera capa ( $n = 1$ ), consiste en una sola subcapa, la 1s ( $l = 0$ ); la segunda capa ( $n = 2$ ), consiste en dos subcapas, la 2s ( $l = 0$ ) y la 2p ( $l = 1$ ); la tercera capa consiste de tres subcapas, 3s, 3p y 3d, etcétera.
2. Cada subcapa consiste en un número específico de orbitales. Cada orbital corresponde a un valor permitido de  $m_l$  distinto. Para un valor dado de  $l$ , hay  $2l + 1$  valores permitidos de  $m_l$ , que van de  $-l$  hasta  $+l$ . Así, cada subcapa s ( $l = 0$ ) consiste en un orbital; cada subcapa p ( $l = 1$ ) consiste en tres orbitales; cada subcapa d ( $l = 2$ ) consiste en cinco orbitales, etcétera.
3. El número total de orbitales que hay en una capa es  $n^2$ , donde  $n$  es el número cuántico principal de la capa. El número resultante de orbitales para las capas —1, 4, 9, 16— está relacionado con un patrón que se observa en la tabla periódica: vemos que el número de elementos en las filas de la tabla periódica —2, 8, 18 y 32— es igual al doble de esos números. Analizaremos más a fondo esta relación en la Sección 6.9.

En la figura 6.17 ► se muestran las energías relativas de los orbitales del átomo de hidrógeno hasta  $n = 3$ . Cada cuadro representa un orbital; los orbitales de la misma subcapa, como la 2p, están agrupados. Cuando un electrón está en el orbital de energía más baja (el orbital 1s), decimos que el átomo de hidrógeno está en su *estado basal*. Si el electrón está en cualquier otro orbital, el átomo está en un *estado excitado*. A temperaturas ordinarias, prácticamente todos los átomos de hidrógeno están en sus estados basales. El electrón se puede excitar a un orbital de más alta energía por absorción de un fotón con la energía apropiada.



Ejercicios con el CD-ROM  
Números cuánticos  
(Quantum Numbers)

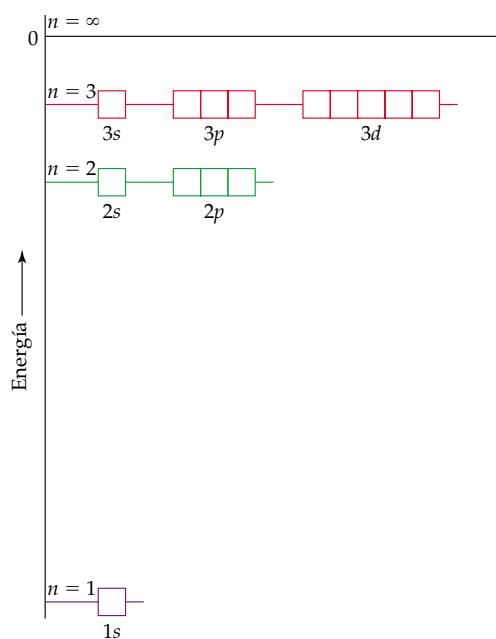
#### EJERCICIO TIPO 6.6

(a) Sin consultar la tabla 6.2, prediga el número de subcapas que hay en la cuarta capa, es decir, para  $n = 4$ . (b) Especifique la designación de cada una de esas subcapas. (c) ¿Cuántos orbitales hay en cada una de las subcapas?

**Solución** (a) Hay cuatro subcapas en la cuarta capa, que corresponden a los cuatro posibles valores de  $l$  (0, 1, 2 y 3).

(b) Estas subcapas se designan 4s, 4p, 4d y 4f. El número dado en la designación de una subcapa es el número cuántico principal,  $n$ ; la letra que sigue designa el valor del número cuántico azimutal,  $l$ .

(c) Hay un orbital 4s (cuando  $l = 0$ ,  $m_l$  sólo puede tener un valor: 0). Hay tres orbitales 4p (cuando  $l = 1$ , hay tres posibles valores para  $m_l$ : 1, 0 y -1). Hay cinco orbitales 4d (cuando  $l = 2$ , hay cinco valores permitidos de  $m_l$ : 2, 1, 0, -1 y -2). Hay siete orbitales 4f (cuando  $l = 3$ , hay siete valores permitidos de  $m_l$ : 3, 2, 1, 0, -1, -2 y -3).



◀ **Figura 6.17** Niveles de energía de orbitales en el átomo de hidrógeno. Cada cuadro representa un orbital. Adviértase que todos los orbitales con el mismo valor para el número cuántico principal,  $n$ , tienen la misma energía. Esto es cierto sólo en los sistemas de un solo electrón.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) ¿Qué designación tiene la subcapa con  $n = 5$  y  $l = 1$ ? (b) ¿Cuántos orbitales hay en esta subcapa? (c) Indique los valores de  $m_l$  para cada uno de estos orbitales.

**Respuestas:** (a)  $5p$ ; (b) 3; (c) 1, 0, -1

## 6.6 Representaciones de orbitales

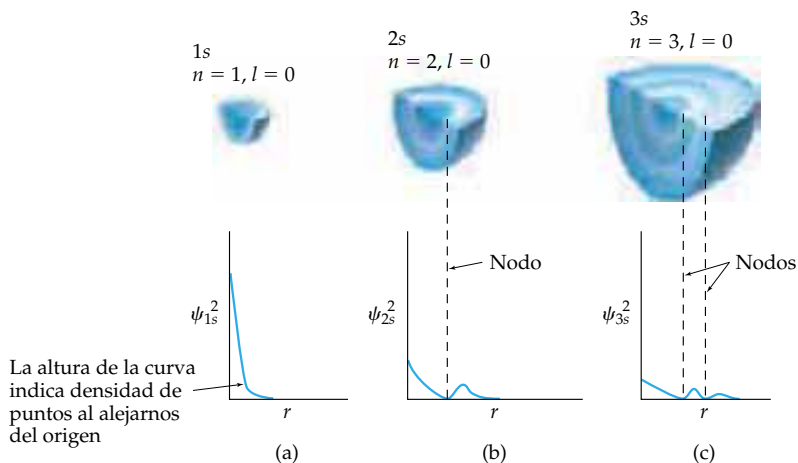
Hasta ahora, en nuestra explicación de los orbitales hemos hecho hincapié en sus energías, pero la función de onda también proporciona información acerca de la ubicación del electrón en el espacio cuando se encuentra en un estado específico permitido de energía. Examinemos las formas en que podemos visualizar los orbitales.


### Los orbitales $s$

El orbital de más baja energía, el  $1s$ , es esférico, como se aprecia en la figura 6.16. Las figuras de este tipo, que muestran la densidad electrónica, son una de las varias formas de que nos valemos para visualizar los orbitales. Esta figura indica que la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del núcleo disminuye conforme nos alejamos del núcleo en cualquier dirección. Si graficamos la función de probabilidad,  $\psi^2$ , para el orbital  $1s$  en función de la distancia al núcleo,  $r$ , vemos que se acerca rápidamente a cero, como en la figura 6.18(a) ▶. Este efecto indica que es poco probable que el electrón, que se siente atraído hacia el núcleo por la atracción electrostática, se encuentre muy lejos del núcleo.

Si analizamos de forma similar los orbitales  $2s$  y  $3s$  del hidrógeno, veremos que también tienen simetría esférica. De hecho, *todos* los orbitales  $s$  tienen simetría esférica. La forma en que la función de probabilidad,  $\psi^2$ , varía con  $r$  para los orbitales  $2s$  y  $3s$  se muestra en la figura 6.18(b) y (c). Adviértase que, en el caso del orbital  $2s$ , el valor de  $\psi^2$  baja a cero y luego aumenta otra vez antes de regresar a cero en un valor más grande de  $r$ . Las regiones intermedias donde  $\psi^2$  llega a cero se llaman **nodos**. El número de nodos aumenta con el valor del número cuántico principal,  $n$ . El orbital  $3s$  tiene dos nodos, como se ilustra en la figura 6.18(c). Cabe señalar también que, al aumentar  $n$ , aumenta la probabilidad de que el electrón esté lejos del núcleo. Es decir, el tamaño del orbital aumenta al aumentar  $n$ .

► **Figura 6.18** Distribución de densidad electrónica en orbitales 1s, 2s y 3s. La parte inferior de la figura muestra cómo varía la densidad electrónica, representada por  $\psi^2$ , en función de la distancia  $r$  al núcleo. En los orbitales 2s y 3s, la función de densidad electrónica cae a cero a ciertas distancias del núcleo. Las superficies alrededor del núcleo en las que  $\psi^2$  es cero se llaman *nodos*.



 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Distribución radial de electrones  
(Radial Electron Distribution)



▲ **Figura 6.19** Representaciones de contorno de los orbitales 1s, 2s y 3s. Los radios relativos de las esferas corresponden a una probabilidad de 90% de encontrar el electrón dentro de cada esfera.

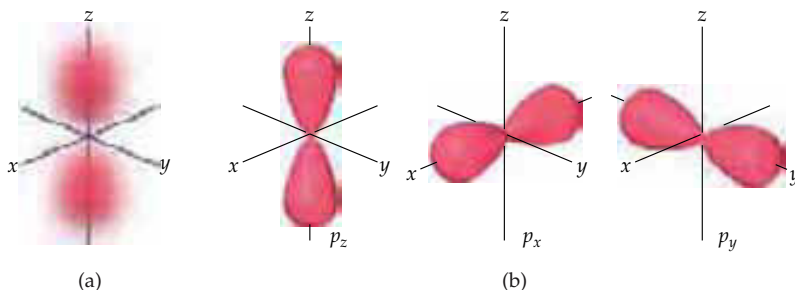
Un método que se utiliza ampliamente para representar orbitales es dibujar una superficie de frontera que encierra una porción sustancial, digamos 90%, de la densidad electrónica total del orbital. En el caso de los orbitales s, estas representaciones de contorno no son más que esferas. Las representaciones de superficie de contorno o frontera de los orbitales 1s, 2s y 3s se muestran en la figura 6.19 ◀; tienen la misma forma, pero difieren en su tamaño. Aunque en estas representaciones se pierden los detalles de cómo varía la densidad electrónica dentro de la superficie, esto no es una desventaja importante. En análisis más cualitativos, las características más importantes de los orbitales son su tamaño relativo y su forma. Estas características se describen satisfactoriamente con las representaciones de contorno.

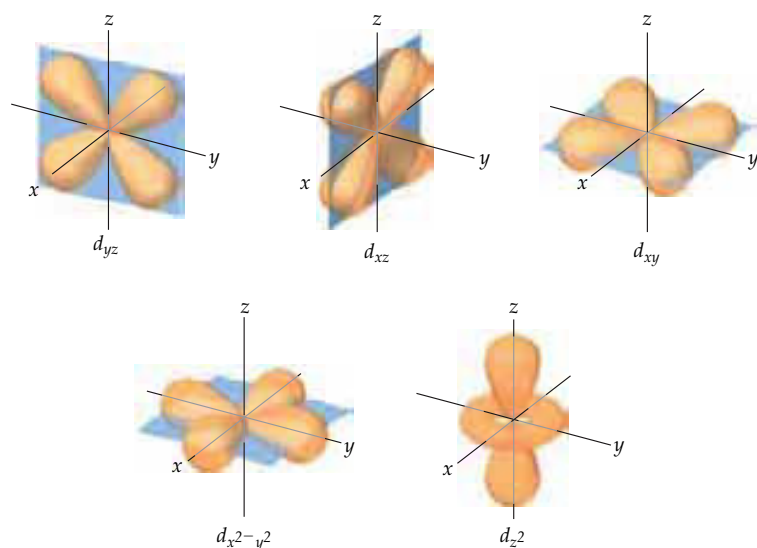
### Los orbitales p

La distribución de la densidad electrónica de un orbital 2p se muestra en la figura 6.20(a) ▼. Como se aprecia en la figura, la densidad electrónica no se distribuye de forma esféricamente simétrica como en los orbitales s. En vez de ello, la densidad electrónica se concentra en dos regiones a los lados del núcleo, separadas por un nodo en el núcleo; decimos que este orbital con forma de mancuerna tiene dos *lóbulos*. Es conveniente recordar que no estamos diciendo nada acerca de cómo el electrón se mueve dentro del orbital; la figura 6.20(a) muestra la distribución *media* de la densidad electrónica en un orbital 2p.

Cada capa a partir de  $n = 2$  tiene tres orbitales p: hay tres orbitales 2p, tres orbitales 3p, etc. Los orbitales con valor dado de  $n$  (es decir, de una subcapa dada) tienen el mismo tamaño y la misma forma pero difieren en su orientación espacial. Por lo

► **Figura 6.20** (a) Distribución de densidad electrónica de un orbital 2p. (b) Representaciones de los tres orbitales p. Observe que el subíndice de la designación del orbital indica el eje sobre el cual yace el orbital.





◀ **Figura 6.21** Representaciones de los cinco orbitales  $d$ .

regular representamos los orbitales  $p$  dibujando la forma y orientación de sus funciones de onda, como se muestra en la figura 6.20(b). Resulta útil designar estos orbitales como  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ . El subíndice de letra indica el eje sobre el cual el orbital está orientado.\* Al igual que en los orbitales  $s$ , el tamaño de los orbitales  $p$  aumenta al pasar de  $2p$  a  $3p$  a  $4p$ , etcétera.

### Los orbitales $d$ y $f$

Si  $n$  es 3 o más, encontramos los orbitales  $d$  (para los cuales  $l = 2$ ). Hay cinco orbitales  $3d$ , cinco orbitales  $4d$ , etc. Los diferentes orbitales  $d$  de una capa dada tienen distintas formas y orientaciones en el espacio, como se aprecia en la figura 6.21 ▲. Cuatro de los orbitales  $d$  tienen forma de “trébol de cuatro hojas”, y todos yacen primordialmente en un plano. Los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  están en los planos  $xy$ ,  $xz$  y  $yz$ , respectivamente, con los lóbulos orientados entre los ejes. Los lóbulos del orbital  $d_{x^2-y^2}$  también están en el plano  $xy$ , pero los lóbulos están orientados a lo largo de los ejes  $x$  y  $y$ . El orbital  $d_{z^2}$  es muy diferente de los otros cuatro: tiene dos lóbulos sobre el eje  $z$  y una “dona” en el plano  $xy$ . Aunque el orbital  $d_{z^2}$  tiene un aspecto distinto, posee la misma energía que los otros cuatro orbitales  $d$ . Las representaciones de la figura 6.21 se utilizan comúnmente para todos los orbitales  $d$ , sea cual sea el número cuántico principal.

Cuando  $n$  es 4 o mayor, hay siete orbitales  $f$  equivalentes (para los cuales  $l = 3$ ). Las formas de los orbitales  $f$  son aún más complicadas que las de los orbitales  $d$ , y no las presentaremos aquí. Sin embargo, como veremos en la siguiente sección, no debemos olvidar la existencia de estos orbitales al considerar la estructura electrónica de los átomos de la parte inferior de la tabla periódica.

Conforme avance en el texto, el lector se topará con muchas situaciones en las que un conocimiento del número y las formas de los orbitales atómicos es importante para entender la química en el nivel molecular. Por ello, es recomendable memorizar las formas de los orbitales que se muestran en las figuras 6.19 a 6.21.

\* No podemos establecer una correspondencia sencilla entre los subíndices ( $x$ ,  $y$  y  $z$ ) y los valores de  $m_l$  permitidos (1, 0 y  $-1$ ). Explicar la razón de esto rebasaría el alcance de un texto introductorio.



## 6.7 Átomos con muchos electrones

Una de nuestras metas en este capítulo es determinar las estructuras electrónicas de los átomos. Hemos visto que la mecánica cuántica conduce a una descripción muy elegante del átomo de hidrógeno. Sin embargo, este átomo sólo tiene un electrón. ¿Cómo deberá cambiar nuestra descripción de la estructura electrónica atómica cuando estudiemos átomos con dos o más electrones? Para describir tales átomos *con muchos electrones*, deberemos considerar no sólo la naturaleza de los orbitales y sus energías relativas, sino también la forma en que los electrones van ocupando los orbitales disponibles.

### Orbitales y sus energías

El modelo de la mecánica cuántica no sería muy útil si no pudiéramos extender a otros átomos lo que hemos aprendido acerca del hidrógeno. Por fortuna, los orbitales atómicos de un átomo con muchos electrones son parecidos a los del átomo de hidrógeno. Así, podemos seguir designando los orbitales como  $1s$ ,  $2p_x$ , etc. Además, estos orbitales tienen las mismas formas generales que los orbitales correspondientes del hidrógeno.

Si bien las formas de los orbitales de los átomos con muchos electrones son las mismas que en el hidrógeno, la presencia de más de un electrón altera considerablemente las energías de los orbitales. En el hidrógeno, la energía de un orbital sólo depende de su número cuántico principal  $n$  (Figura 6.17); por ejemplo, las subcapas  $3s$ ,  $3p$  y  $3d$  tienen todas la misma energía. En cambio, en un átomo con muchos electrones, las repulsiones electrón-electrón hacen que las diferentes subcapas tengan energías distintas, como se muestra en la figura 6.22 ◀. Por ejemplo, la subcapa  $2s$  tiene menor energía que la  $2p$ . Para entender por qué, debemos considerar las fuerzas que actúan entre los electrones y el efecto que las formas de los orbitales tienen sobre estas fuerzas. Sin embargo, dejaremos este análisis para el capítulo 7.

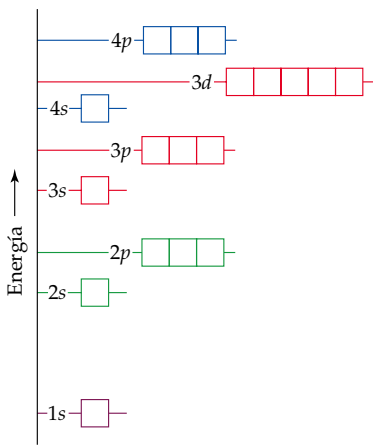
La idea importante es la siguiente: *en un átomo con muchos electrones, para un valor dado de  $n$ , la energía de un orbital aumenta al incrementarse el valor de  $l$* . Esto se ilustra en la figura 6.22. Observe, por ejemplo, que los orbitales  $n = 3$  (rojo) tienen energía creciente en el orden  $s < p < d$ . La figura 6.22 es un diagrama *cualitativo* de niveles de energía; las energías exactas y su espaciado difieren de un átomo a otro. Cabe señalar que todos los orbitales de una subcapa dada (como los orbitales  $3d$ ) siguen teniendo la misma energía, como sucede en el átomo de hidrógeno. Los orbitales que tienen la misma energía se describen como **degenerados**.

### Espín electrónico y el principio de exclusión de Pauli

Ya vimos que podemos usar los orbitales tipo hidrógeno para describir los átomos de muchos electrones, pero, ¿qué determina en qué orbitales residen los electrones? Es decir, ¿cómo van ocupando los orbitales disponibles los electrones de un átomo con muchos electrones? Para contestar esta pregunta, debemos considerar una propiedad adicional del electrón.

Cuando los científicos estudiaron minuciosamente los espectros de líneas de los átomos con muchos electrones, se percataron de una característica desconcertante: líneas que antes se pensaba eran una sola en realidad eran pares muy juntos. En esencia, esto implicaba que había dos niveles de energía más que los que “se suponía” que había. En 1925, los físicos holandeses George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron una solución a este dilema: postularon que los electrones tienen una propiedad intrínseca, llamada **espín electrónico**. Al parecer, el electrón se comporta como si fuera una esfera diminuta que gira (*spins*, en inglés) sobre su propio eje.

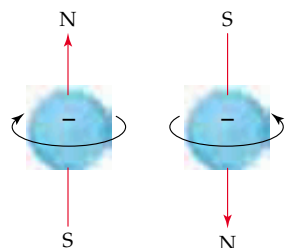
A estas alturas, es probable que el lector no se sorprenda al enterarse de que el espín electrónico está cuantizado. Esta observación dio lugar a la asignación de un nuevo número cuántico para el electrón, además de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , que ya hemos estudiado. Este nuevo número cuántico, el **número cuántico magnético de espín**, se denota con  $m_s$  (el subíndice indica *spin*). Sólo se permiten dos valores para  $m_s$ ,  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ , que inicialmente se interpretaron como indicativos de las dos direcciones opuestas



▲ **Figura 6.22** Ordenamiento de los niveles de energía de los orbitales en los átomos con muchos electrones, hasta los orbitales  $4p$ . Al igual que en la figura 6.17, que muestra los niveles de energía de los orbitales del átomo de hidrógeno, cada cuadro representa un orbital. Adviértase que los orbitales de las diferentes subcapas tienen distinta energía.



Ejercicios con el CD-ROM  
Espectro de líneas del sodio.  
(Line Spectrum of Sodium)



◀ **Figura 6.23** El electrón se comporta como si estuviera girando sobre un eje que pasa por su centro, lo que genera un campo magnético cuya dirección depende del sentido de la rotación. Las dos direcciones del campo magnético corresponden a los dos posibles valores del número cuántico de espín,  $m_s$ .

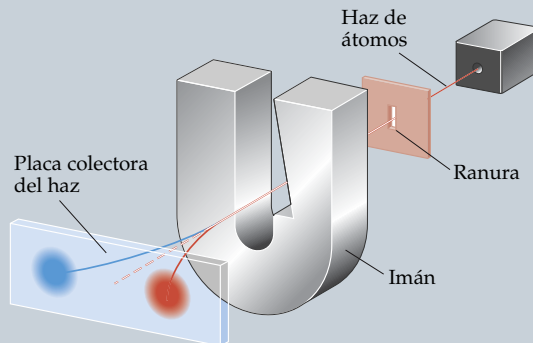
en las que el electrón puede girar. Una carga en rotación produce un campo magnético. Las dos direcciones de espín opuestas producen campos magnéticos con orientación opuesta, como se ilustra en la figura 6.23 ▲.\* Estos dos campos magnéticos opuestos causan el desdoblamiento de las líneas espectrales en pares muy juntos.

El espín electrónico es crucial para entender las estructuras electrónicas de los átomos. En 1925, el físico de origen austriaco Wolfgang Pauli (1900-1958) descubrió el principio que gobierna la disposición de los electrones en los átomos con muchos electrones. El **principio de exclusión de Pauli** dice que *en un átomo no puede haber dos electrones que tengan el mismo conjunto de cuatro números cuánticos,  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$* . Para un orbital dado ( $1s$ ,  $2p_z$ , etc.), los valores de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  están fijos. Por tanto, si queremos colocar más de un electrón en un orbital y satisfacer el principio de exclusión de Pauli, nuestra única opción es asignar diferentes valores de  $m_s$  a los electrones. Dado que sólo hay dos de estos valores, concluimos que *un orbital puede contener un máximo de dos electrones, los cuales deben tener espines opuestos*. Esta restricción nos permite hacer referencia a los electrones del átomo, dando sus números cuánticos y por tanto definiendo la región del espacio en la que es más probable encontrar cada electrón. Además, dicha restricción proporciona la clave para entender una de las grandes incógnitas de la química: por qué la tabla periódica de los elementos tiene la estructura que tiene. Estudiaremos estas cuestiones en las dos secciones siguientes.

\* Como dijimos antes, el electrón tiene propiedades tanto de onda como de partícula. Así, la imagen de un electrón como esfera cargada que gira es, en términos estrictos, sólo una representación gráfica útil que nos ayuda a entender las dos direcciones de campo magnético que un electrón puede tener.

### Una perspectiva más detallada Pruebas experimentales del espín de los electrones

Aun antes de que se propusiera el espín electrónico, había indicios experimentales de que los electrones poseen una propiedad adicional que requiere explicación. En 1921, Otto Stern y Walter Gerlach lograron separar un haz de átomos neutros en dos grupos haciéndolos pasar por un campo magnético no homogéneo. Su experimento se presenta en forma diagramática en la figura 6.24 ▶. Vamos a suponer que usaron un haz de átomos de hidrógeno (en realidad, usaron átomos de plata, que sólo tienen un electrón no apareado). Normalmente, esperaríamos que los átomos neutros no fueran afectados por un campo magnético. Sin embargo, el campo magnético producido por el espín electrónico interactúa con el campo del imán y desvía al átomo respecto a su trayectoria recta. Como se muestra en la figura 6.24, el campo magnético divide el haz en dos, lo que sugiere que hay dos (y sólo dos) valores equivalentes para el campo magnético del electrón. El experimento de Stern-Gerlach pudo interpretarse fácilmente una vez que se estableció que hay exactamente dos valores para el espín del electrón. Estos valores producen campos magnéticos iguales con dirección opuesta.



▲ **Figura 6.24** Ilustración del experimento de Stern-Gerlach. Los átomos en los que el número cuántico de espín electrónico ( $m_s$ ) del electrón no apareado es  $+\frac{1}{2}$  se desvían en una dirección; aquellos en los que  $m_s$  es  $-\frac{1}{2}$  se desvían en la otra.



## Química y vida Espín nuclear e imágenes por resonancia magnética

Un reto importante para el diagnóstico médico es poder ver dentro del cuerpo desde el exterior. Hasta hace poco, esto se lograba principalmente empleando rayos X para obtener imágenes de los huesos, músculos y órganos humanos. Sin embargo, el empleo de rayos X para obtener imágenes médicas tiene varias desventajas. En primer lugar, los rayos X no producen imágenes bien definidas de estructuras fisiológicas traslapadas. Además, los tejidos dañados o enfermos con frecuencia producen la misma imagen que los tejidos sanos, en cuyo caso es imposible detectar una enfermedad o lesión. Por último, los rayos X son radiación de alta energía que puede causar daños fisiológicos, incluso en dosis bajas.

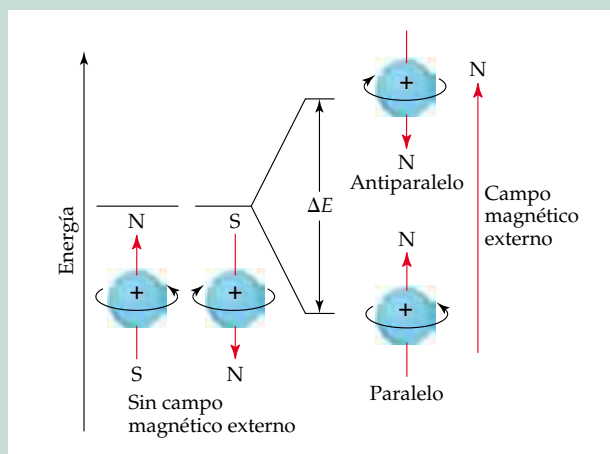
En los años ochenta, una nueva técnica llamada *imágenes por resonancia magnética nuclear* (MRI, por sus siglas en inglés) pasó a la vanguardia de la tecnología para obtener imágenes médicas. El fundamento de MRI es un fenómeno llamado resonancia magnética nuclear (RMN) que se descubrió a mediados de los años cuarenta. Hoy día, la RMN se ha convertido en uno de los métodos espectroscópicos más importantes que se emplean en química, y se basa en la observación de que, al igual que los electrones, los núcleos de muchos elementos poseen un espín intrínseco. Al igual que el espín electrónico, el espín nuclear está cuantizado. Por ejemplo, el núcleo de  $^1\text{H}$  (un protón) tiene dos posibles números cuánticos de espín nuclear,

$+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ . El núcleo de hidrógeno es el que más comúnmente se estudia por RMN.

Un núcleo de hidrógeno en rotación actúa como un imán diminuto. En ausencia de efectos externos, los dos estados de espín tienen la misma energía, pero cuando los núcleos se colocan en un campo magnético externo se pueden alinear ya sea paralelos u opuestos (antiparalelos) al campo, dependiendo de su espín. La alineación paralela tiene más baja energía que la antiparalela, siendo la diferencia  $\Delta E$  (Figura 6.25 ▼). Si los núcleos se irradian con fotones cuya energía es igual a  $\Delta E$ , el espín de los núcleos puede “invertirse”, es decir, excitarse de la alineación paralela a la antiparalela. La detección de la inversión de los núcleos entre los dos estados de espín produce un espectro RMN. La radiación empleada en un experimento de RMN está en el intervalo de las radiofrecuencias, por lo regular entre 100 y 500 MHz.

Puesto que el hidrógeno es un constituyente importante de los fluidos acuosos y los tejidos grasos del cuerpo, el núcleo de hidrógeno es el más conveniente para estudiarse por MRI. En MRI, el cuerpo de la persona se coloca en un campo magnético intenso. Mediante irradiación del cuerpo con pulsos de radiofrecuencia y el empleo de técnicas de detección avanzadas, se pueden obtener imágenes de los tejidos a profundidades específicas dentro del cuerpo, produciendo imágenes asombrosamente detalladas (Figura 6.26 ▼). La capacidad para muestrear a diferentes profundidades permite a los técnicos médicos construir una imagen tridimensional del cuerpo.

La MRI no tiene ninguna de las desventajas de los rayos X. Los tejidos enfermos tienen una apariencia muy diferente de la de los tejidos sanos, es mucho más fácil distinguir las estructuras traslapadas a diferentes profundidades en el cuerpo, y la radiación de radiofrecuencia no es perjudicial para los seres humanos en las dosis empleadas. La desventaja principal de la MRI es el costo. Un instrumento de MRI nuevo para aplicaciones clínicas cuesta más de un millón y medio de dólares.



▲ **Figura 6.25** Al igual que el espín electrónico, el espín nuclear genera un pequeño campo magnético y tiene dos valores permitidos. En ausencia de un campo magnético externo (izquierda), los dos estados de espín tienen la misma energía. Si se aplica un campo magnético externo (derecha), la alineación paralela del campo magnético nuclear tiene menor energía que la alineación antiparalela. La diferencia de energía,  $\Delta E$ , está en la porción de radiofrecuencias del espectro electromagnético.



◀ **Figura 6.26** Imagen de MRI de una cabeza humana, en la que se aprecian las estructuras de un cerebro normal, las vías de aire y los tejidos faciales.

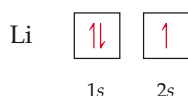
## 6.8 Configuraciones electrónicas

Ahora que conocemos las energías relativas de los orbitales y el principio de exclusión de Pauli, estamos en condiciones de considerar la disposición de los electrones en los átomos. La forma en que los electrones se distribuyen entre los diferentes orbitales de un átomo es su **configuración electrónica**. La configuración electrónica más estable, o basal, de un átomo es aquella en la que los electrones están en los estados de energía más bajos posibles. Si no hubiera restricciones en cuanto a los po-



sibles valores de los números cuánticos de los electrones, todos los electrones se aglomerarían en el orbital  $1s$  porque es el de más baja energía (Figura 6.22). El principio de exclusión de Pauli, empero, nos dice que puede haber cuando más dos electrones en un orbital dado. Por tanto, *los orbitales se llenan en orden de energía creciente, con un máximo de dos electrones por orbital*. Por ejemplo, consideremos el átomo de litio, que tiene tres electrones. (Recuerde que el número de electrones de un átomo neutro es igual a su número atómico,  $Z$ .) El orbital  $1s$  puede dar cabida a dos de los electrones. El tercero se colocará en el orbital con la siguiente energía más baja, el  $2s$ .

Podemos resumir cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la subcapa ocupada y agregando un superíndice para indicar el número de electrones que hay en esa subcapa. Por ejemplo, en el caso del litio escribimos  $1s^2 2s^1$  (léase “ $1s$  dos,  $2s$  uno”). También podemos mostrar la disposición de los electrones así:

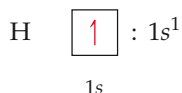


En este tipo de representación, que llamaremos *diagrama de orbitales*, cada orbital se representa con un cuadrado, y cada electrón, con una media flecha. Una media flecha que apunta hacia arriba ( $\uparrow$ ) representa un electrón con un número cuántico magnético de espín positivo ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ), y una media flecha hacia abajo ( $\downarrow$ ) representa un electrón con un número cuántico magnético de espín negativo ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ). Esta representación gráfica del espín electrónico es muy conveniente. De hecho, los químicos y físicos a menudo se refieren a los electrones como “espín arriba” y “espín abajo” en lugar de especificar el valor de  $m_s$ .

Cuando dos electrones con espines opuestos ocupan el mismo orbital, decimos que están *apareados* ( $\uparrow\downarrow$ ). Un *electrón no apareado* no está acompañado por otro de espín opuesto. En el átomo de litio, los dos electrones del orbital  $1s$  están apareados, y el electrón del orbital  $2s$  no está apareado.

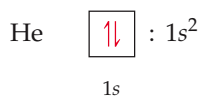
## Regla de Hund

Veamos ahora cómo cambian las configuraciones electrónicas de los elementos conforme pasamos de un elemento al siguiente en la tabla periódica. El hidrógeno tiene un electrón, que ocupa el orbital  $1s$  en su estado basal:



La selección de un electrón espín arriba aquí es arbitraria; habría sido igualmente correcto mostrar el estado basal con un electrón espín abajo en el orbital  $1s$ . Sin embargo, se acostumbra mostrar los electrones no apareados con su espín hacia arriba.

El siguiente elemento, helio, tiene dos electrones. Puesto que dos electrones con espines opuestos pueden ocupar un orbital, los dos electrones del helio están en el orbital  $1s$ :



Los dos electrones presentes en el helio completan el llenado de la primera capa. Esta disposición representa una configuración muy estable, lo que se manifiesta en la poca reactividad química del helio.

TABLA 6.3 Configuraciones electrónicas de varios elementos ligeros

Elemento	Total de electrones	Diagrama de orbitales				Configuración electrónica
		1s	2s	2p	3s	
Li	3	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\square$ $\square$ $\square$	$\square$	$1s^2 2s^1$
Be	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square$ $\square$ $\square$	$\square$	$1s^2 2s^2$
B	5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\square$ $\square$	$\square$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\square$	$\square$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\square$	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ne	10	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\square$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

En la tabla 6.3  $\blacktriangle$  se muestran las configuraciones electrónicas del litio y varios elementos que le siguen en la tabla periódica. Para el tercer electrón del litio, el cambio de número cuántico principal representa un gran salto de energía y un salto correspondiente en la distancia media entre el electrón y el núcleo. Esto representa el inicio de una nueva capa de electrones. Como puede verse al examinar la tabla periódica, el litio inicia una nueva fila de la tabla; es el primer miembro del grupo de los metales alcalinos (grupo 1A).

El elemento que sigue al litio es el berilio; su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2$  (Tabla 6.3). El boro, con número atómico 5, tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^1$ . El quinto electrón debe colocarse en un orbital  $2p$  porque el orbital  $2s$  ya está lleno. Puesto que los tres orbitales  $2p$  tienen la misma energía, no importa cuál de ellos sea el que se ocupe.

Con el siguiente elemento, el carbono, enfrentamos una situación nueva. Sabemos que el sexto electrón debe entrar en un orbital  $2p$ , pero, ¿se coloca en el que ya tiene un electrón o en uno de los otros? La respuesta a esta pregunta la da la **regla de Hund**, que dice que *en el caso de orbitales degenerados, se alcanza la menor energía cuando el número de electrones que tienen el mismo espín es el más alto posible*. Esto implica que los electrones ocuparán orbitales individualmente hasta donde sea posible, con el mismo número cuántico magnético de espín. Decimos que los electrones así acomodados tienen *espines paralelos*. Así, para que el átomo de carbono logre la energía más baja, los dos electrones  $2p$  deben tener el mismo espín. Esto sólo puede suceder si los electrones están en orbitales  $2p$  distintos, como se muestra en la tabla 6.3. Vemos que un átomo de carbono en su estado basal tiene dos electrones no apareados. De forma similar, para el nitrógeno en su estado basal, la regla de Hund requiere que los tres electrones  $2p$  ocupen individualmente cada uno de los tres orbitales  $2p$ . Sólo así los tres electrones pueden tener el mismo espín. Para el oxígeno y el flúor, colocamos cuatro y cinco electrones, respectivamente, en los orbitales  $2p$ . Para lograr esto, apareamos electrones en los orbitales  $2p$ , como veremos en el EJERCICIO TIPO 6.7.

La regla de Hund se basa en parte en el hecho de que los electrones se repelen mutuamente. Al ocupar diferentes orbitales, los electrones mantienen la distancia máxima entre sí, y las repulsiones electrón-electrón son mínimas.

#### EJERCICIO TIPO 6.7

Dibuje la representación de diagrama de orbitales para la configuración electrónica del oxígeno, número atómico 8. ¿Cuántos electrones no apareados tiene un átomo de oxígeno?

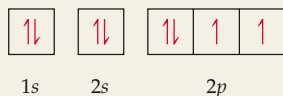


Ejercicios con el CD-ROM  
Configuraciones electrónicas  
(Electron Configurations)

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Puesto que el número atómico del oxígeno es 8, el átomo tiene 8 electrones. La figura 6.22 muestra el ordenamiento de los orbitales. Los electrones (representados como flechas) se colocan en los orbitales (representados como cuadrillos) comenzando por el orbital de más baja energía, el 1s. Cada orbital puede contener como máximo dos electrones (principio de exclusión de Pauli). Dado que los orbitales 2p son degenerados, colocamos un electrón en cada uno de ellos (espín arriba) antes de aparear electrones (regla de Hund).

**Resolución:** Entran dos electrones en cada uno de los orbitales 1s y 2s, con sus espines apareados. Esto deja cuatro electrones para los tres orbitales 2p degenerados. Siguiendo la regla de Hund, colocamos un electrón en cada uno de los orbitales 2p hasta que los tres tienen uno cada uno. El cuarto electrón se aparea entonces con uno de los tres electrones que ya están en un orbital 2p, así que la representación es



La configuración electrónica correspondiente se escribe  $1s^2 2s^2 2p^4$ . El átomo tiene dos electrones no apareados.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) Escriba la configuración electrónica del fósforo, elemento 15. (b) ¿Cuántos electrones no apareados tiene un átomo de fósforo?

**Respuestas:** (a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ; (b) tres

**Configuraciones electrónicas abreviadas**

El llenado de la subcapa 2p se completa en el neón (Tabla 6.3), que tiene una configuración estable con ocho electrones (un *octeto*) en la capa más exterior. El siguiente elemento, el sodio, con número atómico 11, marca el principio de una nueva fila de la tabla periódica. El sodio tiene un solo electrón 3s más allá de la configuración estable del neón. Podemos abreviar la configuración electrónica del sodio así:



El símbolo [Ne] representa la configuración electrónica de los 10 electrones del neón,  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Escribir la configuración electrónica de esta forma ayuda a concentrar la atención en los electrones más exteriores del átomo. Los electrones externos son en buena medida los que determinan el comportamiento químico de un elemento.

Al escribir la *configuración electrónica abreviada* de un elemento, la configuración electrónica del gas noble de número atómico más cercano pero menor se representa con su símbolo químico encerrado en corchetes. Por ejemplo, podemos escribir la configuración electrónica del litio como:



Llamamos a los electrones representados por el símbolo de un gas noble “centro de gas noble” del átomo, aunque es más común llamarlos **electrones internos**. Los electrones que se dan después del centro de gas noble se denominan electrones de capa externa o **electrones de valencia**.

Si comparamos la configuración electrónica del litio con la del sodio, apreciaremos por qué estos dos elementos son tan parecidos químicamente: tienen el mismo tipo de configuración electrónica en su capa externa. Efectivamente, todos los miembros del grupo de los metales alcalinos (1A) tienen un solo electrón s más allá de una configuración de gas noble.

**Metales de transición**

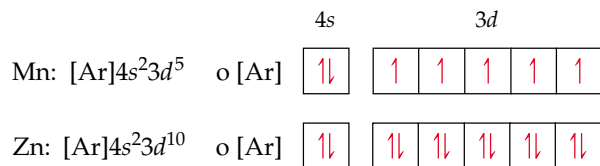
El elemento argón, un gas noble, marca el final de la fila iniciada por el sodio. La configuración del argón es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . El elemento que sigue al argón en la tabla periódica es el potasio, con número atómico 19. En todas sus propiedades químicas, el potasio es claramente un miembro del grupo de los metales alcalinos. Los

datos experimentales relativos a las propiedades del potasio no permiten dudar que el electrón más externo de este elemento ocupa un orbital  $s$ . Sin embargo, esto implica que el electrón de más alta energía *no* entró en un orbital  $3d$ , como cabría esperar. Aquí, el ordenamiento de los niveles de energía es tal que el orbital  $4s$  tiene más baja energía que el  $3d$  (Figura 6.22). Por ello, la configuración electrónica abreviada del potasio es



Una vez que se llena totalmente el orbital  $4s$  (esto ocurre en el átomo de calcio), el siguiente conjunto de orbitales equivalentes por llenar es el  $3d$ . (Recomendamos al lector consultar con frecuencia durante esta explicación la tabla periódica que está en el interior de la portada.) Comenzando con el escandio y terminando con el zinc, se agregan electrones a los cinco orbitales  $3d$  hasta que se llenan por completo. Así, la cuarta fila de la tabla periódica es 10 elementos más ancha que las dos filas anteriores. Estos 10 elementos se conocen como **elementos de transición** o **metales de transición**. Adviértase la posición de estos elementos en la tabla periódica.

Según la regla de Hund, los electrones se agregan a los orbitales  $3d$  individualmente hasta que los cinco orbitales tienen un electrón cada uno. A continuación se colocan electrones adicionales en los orbitales  $3d$  con apareamiento de espines hasta llenarse por completo la capa. Las representaciones de diagrama de orbitales y las configuraciones electrónicas de dos elementos de transición son las siguientes:



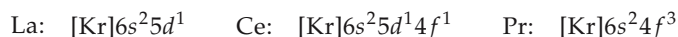
Al completarse la serie de transición  $3d$ , se comienzan a ocupar los orbitales  $4p$  hasta alcanzarse el octeto completo de electrones exteriores ( $4s^24p^6$ ) con el criptón (Kr), número atómico 36. El criptón es otro de los gases nobles. El rubidio (Rb) marca el inicio de la quinta fila de la tabla periódica. Examínese una vez más la tabla periódica del interior de la portada. Observe que esta fila es similar en todos sentidos a la fila anterior, excepto que el valor de  $n$  es 1 mayor.

### Los lantánidos y actínidos

La sexta fila de la tabla comienza de forma similar a la precedente: un electrón en el orbital  $6s$  del cesio (Cs) y dos electrones en el orbital  $6s$  del bario (Ba). Obsérvese, empero, que en este punto la tabla periódica tiene una interrupción, y el conjunto subsecuente de elementos (57 a 70) se coloca abajo de la porción principal de la tabla. Es en este punto que comenzamos a encontrar un nuevo juego de orbitales, los  $4f$ .

Hay siete orbitales  $4f$  degenerados, que corresponden a los siete valores permitidos de  $m_l$  (que van de 3 a  $-3$ ). Por tanto, se requieren 14 electrones para llenar por completo los orbitales  $4f$ . Los 14 elementos que corresponden al llenado de estos orbitales se conocen como **elementos lantánidos** (o tierras raras). A fin de no hacer demasiado ancha la tabla periódica, los lantánidos se colocan debajo de los otros elementos. Las propiedades de todos los elementos lantánidos son muy similares, y se les encuentra juntos en la Naturaleza. Durante muchos años fue prácticamente imposible separarlos unos de otros.

Dado que las energías de los orbitales  $4f$  y  $5d$  están muy cercanas, en la configuración electrónica de algunos de los lantánidos intervienen electrones  $5d$ . Por ejemplo, los elementos lantano (La), cerio (Ce) y praseodimio (Pr) tienen las configuraciones electrónicas siguientes:



Puesto que La tiene un solo electrón  $5d$ , a veces se le coloca abajo del itrio (Y) como primer miembro de la tercera serie de elementos de transición, y entonces se

coloca a Ce como primer miembro de los lantánidos. No obstante, si nos basamos en su química, podemos considerar a La como primer elemento de la serie de los lantánidos. Con esta disposición, hay menos excepciones aparentes al llenado regular de los orbitales  $4f$  entre los miembros subsiguientes de la serie.

Después de la serie de los lantánidos, se completa la tercera serie de elementos de transición al llenarse los orbitales  $5d$ , seguida por el llenado de los orbitales  $6p$ . Esto nos lleva al radón (Rn), el más pesado de los gases nobles conocidos. La última fila de la tabla periódica comienza con el llenado de los orbitales  $7s$ . Los **elementos actínidos**, de los cuales el uranio (U, elemento 92) y el plutonio (Pu, elemento 94) son los más conocidos, se originan al irse llenando los orbitales  $5f$ . Los elementos actínidos son radiactivos, y en su mayor parte no se encuentran en la Naturaleza.

## 6.9 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica

Nuestra reseña de las configuraciones electrónicas de los elementos, un tanto breve, nos ha llevado de principio a fin de la tabla periódica. Hemos visto que las configuraciones electrónicas de los elementos están relacionadas con su posición en la tabla periódica, la cual está estructurada de modo que los elementos que tienen un mismo patrón de configuración de los electrones de capa externa (de valencia) estén dispuestos en columnas. Como ejemplo, en la tabla 6.4 se muestran las configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos 2A y 3A. Podemos ver que todos los elementos 2A tienen configuraciones externas  $ns^2$ , mientras que los elementos 3A tienen configuraciones  $ns^2np^1$ .

Ya antes, en la tabla 6.2, habíamos visto que el número total de orbitales en cada capa es igual a  $n^2$ : 1, 4, 9 o 16. Puesto que cada orbital puede contener dos electrones, cada capa puede dar cabida a un máximo de  $2n^2$  electrones: 2, 8, 18 o 32. La estructura de la tabla periódica refleja esta estructura de orbitales. La primera fila tiene dos elementos, la segunda y la tercera tienen ocho elementos, la cuarta y la quinta tienen 18 elementos, y la sexta fila tiene 32 elementos (incluidos los lantánidos). Algunos de los números se repiten porque llegamos al final de una fila de la tabla periódica antes de que se llene por completo una capa. Por ejemplo, la tercera fila tiene ocho elementos, que corresponden al llenado de los orbitales  $3s$  y  $3p$ . El resto de los orbitales de la tercera capa, los orbitales  $3d$ , no comienzan a llenarse sino hasta la cuarta fila de la tabla periódica (después de que se ha llenado el orbital  $4s$ ). Así mismo, los orbitales  $4d$  no comienzan a llenarse sino hasta la quinta fila de la tabla, y los  $4f$ , hasta la sexta.

Todas estas observaciones son evidentes en la estructura de la tabla periódica. Por tal razón, hacemos hincapié en que *la tabla periódica es la mejor guía para recordar el orden en que se llenan los orbitales*. Es fácil escribir la configuración electrónica de un elemento con base en su posición en la tabla periódica. El patrón se resume en la figura 6.27. Adviértase que los elementos pueden agruparse en términos del tipo de orbital en el que se colocan los electrones. A la izquierda hay dos columnas de elementos.

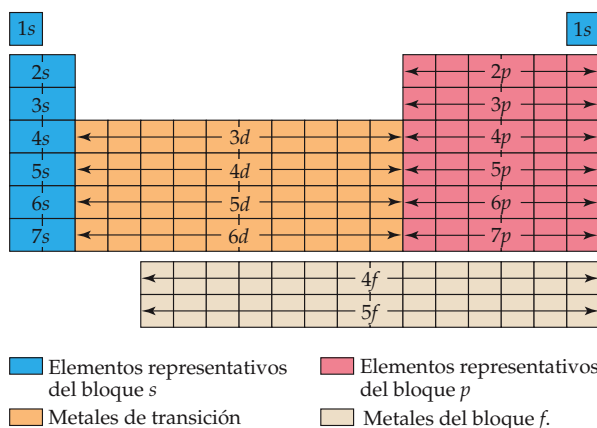
**TABLA 6.4** Configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos 2A y 3A

### Grupo 2A

Be	[He] $2s^2$
Mg	[Ne] $3s^2$
Ca	[Ar] $4s^2$
Sr	[Kr] $5s^2$
Ba	[Xe] $6s^2$
Ra	[Rn] $7s^2$

### Grupo 3A

B	[He] $2s^22p^1$
Al	[Ne] $3s^23p^1$
Ga	[Ar] $3d^{10}4s^24p^1$
In	[Kr] $4d^{10}5s^25p^1$
Tl	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$



◀ **Figura 6.27** Diagrama de bloques de la tabla periódica que muestra los agrupamientos de los elementos según el tipo de orbital que se está llenando con electrones.



Éstos, conocidos como los metales alcalinos (grupo 1A) y alcalinotérreos (grupo 2A), son aquellos en los que se están llenando los orbitales  $s$  de la capa exterior. A la derecha hay un bloque de *seis* columnas. Éstos son los elementos en los que se están llenando los orbitales  $p$  más exteriores. Los bloques  $s$  y  $p$  de la tabla periódica contienen los **elementos representativos** (o **de los grupos principales**). En la parte media de la tabla hay un bloque de *diez* columnas que contiene los metales de transición. Éstos son los elementos en los que se están llenando los orbitales  $d$ . Debajo de la porción principal de la tabla hay dos filas que contienen 14 columnas. Es común llamar a estos elementos **metales del bloque  $f$**  porque en ellos se están llenando los orbitales  $f$ . Recuerde que los números 2, 6, 10 y 14 son precisamente las cantidades de electrones que pueden llenar las subcapas  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ , respectivamente. Recuerde también que la subcapa  $1s$  es la primera subcapa  $s$ , la  $2p$  es la primera subcapa  $p$ , la  $3d$  es la primera subcapa  $d$  y la  $4f$  es la primera subcapa  $f$ .

### EJERCICIO TIPO 6.8

Determine la configuración electrónica de capa externa característica de los elementos del grupo 7A, los halógenos.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Primero localizamos los halógenos en la tabla periódica, escribimos las configuraciones electrónicas de los primeros dos elementos, y luego determinamos la similitud general entre ellos.

**Resolución:** El primer miembro del grupo de los halógenos es el flúor, con número atómico 9. La forma abreviada de la configuración electrónica del flúor es



Asimismo, la forma abreviada de la configuración electrónica del cloro, el segundo halógeno, es



Por estos dos ejemplos, es evidente que la configuración electrónica de capa externa característica de un halógeno es  $ns^2np^5$ , donde  $n$  va desde 2 en el caso del flúor hasta 6 en el del astato.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Qué familia de elementos se caracteriza por una configuración de electrones exteriores  $ns^2np^2$ ?

**Respuesta:** El grupo 4A

### EJERCICIO TIPO 6.9

(a) Escriba la configuración electrónica completa del bismuto, el elemento número 83. (b) Escriba la configuración electrónica abreviada de este elemento, dando el centro de gas noble apropiado. (c) ¿Cuántos electrones no apareados tiene cada átomo de bismuto?

**Solución (a)** Para escribir la configuración electrónica completa basta avanzar por la tabla periódica fila por fila, escribiendo las ocupaciones de orbitales que corresponden a cada una (consulte la figura 6.27).

Primera fila	$1s^2$
Segunda fila	$2s^22p^6$
Tercera fila	$3s^23p^6$
Cuarta fila	$4s^23d^{10}4p^6$
Quinta fila	$5s^24d^{10}5p^6$
Sexta fila	$6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
Total:	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$

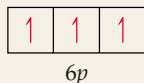
Recuerde que 3 es el valor más bajo posible que  $n$  puede tener para un orbital  $d$ , y que 4 es el valor mínimo de  $n$  para un orbital  $f$ .

El total de los números en superíndice deberá ser igual al número atómico del bismuto, 83. Los electrones pueden darse, como en este caso, en orden de menor a mayor número cuántico principal, pero es igualmente correcto dar los orbitales de una configuración electrónica en el orden en que se leen de la tabla periódica:  $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}6p^3$ .

(b) Podemos usar la tabla periódica para escribir la configuración electrónica abreviada de un elemento. Primero se localiza el elemento de interés (en este caso el elemento 83) y luego se retrocede hasta encontrar el primer gas noble (en este caso Xe, el elemento 54). Así, el centro

de gas noble (electrones internos) es [Xe]. Los electrones externos se leen entonces de la tabla periódica igual que antes. Pasando del Xe al Cs, elemento 55, nos encontramos en la sexta fila. Si avanzamos por esta fila hasta el Bi obtendremos los electrones externos. Por tanto, la configuración electrónica abreviada es la siguiente:  $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$  o  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ .

(c) Vemos por la configuración electrónica abreviada que la única subcapa parcialmente ocupada es la  $6p$ . La representación como diagrama de orbitales de esta subcapa es



Según la regla de Hund, los tres electrones  $6p$  ocupan tres orbitales  $6p$  individualmente, con sus espines paralelos. Por tanto, hay tres electrones no apareados en cada átomo de bismuto.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Utilice la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas condensadas de los siguientes átomos: (a) Co (número atómico 27); (b) Te (número atómico 52).

**Respuestas:** (a)  $[Ar]4s^23d^7$  o  $[Ar]3d^74s^2$ ; (b)  $[Kr]5s^24d^{10}5p^4$  o  $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$

La figura 6.28 ▼ da las configuraciones electrónicas de estado basal de la capa externa de los elementos. Utilice esta figura para comprobar sus respuestas cuando

	1A																		8A	
	1																		2	18
Centro	1 H $1s^1$	2A																		
		2																		
[He]	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$																		
[Ne]	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$		
[Ar]	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^14s^2$	22 Ti $3d^24s^2$	23 V $3d^34s^2$	24 Cr $3d^54s^1$	25 Mn $3d^54s^2$	26 Fe $3d^64s^2$	27 Co $3d^74s^2$	28 Ni $3d^84s^2$	29 Cu $3d^{10}4s^1$	30 Zn $3d^{10}4s^2$	31 Ga $3d^{10}4s^24p^1$	32 Ge $3d^{10}4s^24p^2$	33 As $3d^{10}4s^24p^3$	34 Se $3d^{10}4s^24p^4$	35 Br $3d^{10}4s^24p^5$	36 Kr $3d^{10}4s^24p^6$		
[Kr]	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^15s^2$	40 Zr $4d^25s^2$	41 Nb $4d^35s^2$	42 Mo $4d^55s^1$	43 Tc $4d^55s^2$	44 Ru $4d^75s^1$	45 Rh $4d^85s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}5s^1$	48 Cd $4d^{10}5s^2$	49 In $4d^{10}5s^25p^1$	50 Sn $4d^{10}5s^25p^2$	51 Sb $4d^{10}5s^25p^3$	52 Te $4d^{10}5s^25p^4$	53 I $4d^{10}5s^25p^5$	54 Xe $4d^{10}5s^25p^6$		
[Xe]	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^16s^2$	72 Hf $4f^{14}5d^26s^2$	73 Ta $4f^{14}5d^36s^2$	74 W $4f^{14}5d^46s^2$	75 Re $4f^{14}5d^56s^2$	76 Os $4f^{14}5d^66s^2$	77 Ir $4f^{14}5d^76s^2$	78 Pt $4f^{14}5d^96s^1$	79 Au $4f^{14}5d^{10}6s^1$	80 Hg $4f^{14}5d^{10}6s^2$	81 Tl $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	82 Pb $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	83 Bi $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	84 Po $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	85 At $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	86 Rn $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$		
[Rn]	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	103 Lr $5f^{14}6d^17s^2$	104 Rf $5f^{14}6d^27s^2$	105 Db $5f^{14}6d^37s^2$	106 Sg $5f^{14}6d^47s^2$	107 Bh $5f^{14}6d^57s^2$	108 Hs $5f^{14}6d^67s^2$	109 Mt $5f^{14}6d^77s^2$	110	111	112			114		116			
[Xe]	Serie de los lantánidos		57 La $5d^16s^2$	58 Ce $4f^15d^16s^2$	59 Pr $4f^36s^2$	60 Nd $4f^46s^2$	61 Pm $4f^56s^2$	62 Sm $4f^66s^2$	63 Eu $4f^76s^2$	64 Gd $4f^75d^16s^2$	65 Tb $4f^96s^2$	66 Dy $4f^{10}6s^2$	67 Ho $4f^{11}6s^2$	68 Er $4f^{12}6s^2$	69 Tm $4f^{13}6s^2$	70 Yb $4f^{14}6s^2$				
[Rn]	Serie de los actínidos		89 Ac $6d^17s^2$	90 Th $6d^27s^2$	91 Pa $5f^26d^17s^2$	92 U $5f^36d^17s^2$	93 Np $5f^46d^17s^2$	94 Pu $5f^67s^2$	95 Am $5f^77s^2$	96 Cm $5f^76d^17s^2$	97 Bk $5f^97s^2$	98 Cf $5f^{10}7s^2$	99 Es $5f^{11}7s^2$	100 Fm $5f^{12}7s^2$	101 Md $5f^{13}7s^2$	102 No $5f^{14}7s^2$				
			Metales	Metaloides	No metales															

▲ **Figura 6.28** Configuraciones electrónicas de estado basal de la capa externa.

practique la escritura de configuraciones electrónicas. Hemos escrito estas configuraciones con los orbitales en orden de menor a mayor número cuántico principal. Como vimos en el EJERCICIO TIPO 6.9, los orbitales también pueden darse en el orden en que se llenan, como se leerían de la tabla periódica.

### Configuraciones electrónicas anómalas

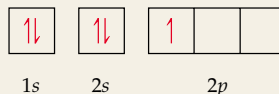
Si examina la figura 6.28 con detenimiento, verá que las configuraciones electrónicas de ciertos elementos al parecer violan las reglas que acabamos de explicar. Por ejemplo, la configuración electrónica del cromo es  $[\text{Ar}]3d^54s^1$  en lugar de  $[\text{Ar}]3d^44s^2$ , como podríamos haber esperado. Asimismo, la configuración del cobre es  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  en lugar de  $[\text{Ar}]3d^94s^2$ . Este comportamiento anómalo es en gran medida una consecuencia de la cercanía entre las energías de los orbitales  $3d$  y  $4s$ , y ocurre con frecuencia cuando hay suficientes electrones para que conjuntos de orbitales degenerados queden llenos precisamente a la mitad (como en el cromo) o que una subcapa  $d$  se llene totalmente (como en el cobre). Hay unos cuantos casos similares entre los metales de transición más pesados (aquellos con orbitales  $4d$  o  $5d$  parcialmente llenos) y entre los metales del bloque  $f$ . Aunque estas desviaciones menores respecto a lo esperado son interesantes, no tienen gran importancia química.

#### EJEMPLO INTEGRADOR RESUELTO 6: Síntesis de conceptos

El boro, con número atómico 5, se da en la Naturaleza como dos isótopos,  $^{10}\text{B}$  y  $^{11}\text{B}$ , cuyas abundancias naturales son 19.9% y 80.1%, respectivamente. (a) ¿En qué aspectos difieren los dos isótopos? ¿Difieren las configuraciones electrónicas de  $^{10}\text{B}$  y  $^{11}\text{B}$ ? (b) Dibuje la representación completa de diagrama de orbitales para un átomo de  $^{11}\text{B}$ . ¿Cuáles electrones son los de valencia (los que intervienen en reacciones químicas)? (c) Indique tres diferencias importantes entre los electrones  $1s$  y  $2s$  del boro. (d) El boro elemental reacciona con flúor para formar el  $\text{BF}_3$ , un gas. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción entre boro sólido y flúor gaseoso. (e)  $\Delta H_f^\circ$  para el  $\text{BF}_3(\text{g})$  es  $-1135.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule el cambio estándar de entalpía en la reacción del boro con el flúor. (f) Cuando el  $\text{BCl}_3$ , que también es un gas a temperatura ambiente, entra en contacto con agua, reacciona para formar ácido clorhídrico y ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , un ácido muy débil en agua. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para esta reacción.

**Solución** (a) Los dos núclidos del boro difieren en el número de neutrones en el núcleo.  $\infty$  (Secciones 2.3 y 2.4) Los dos núclidos contienen cinco protones, pero  $^{10}\text{B}$  contiene cinco neutrones, mientras que  $^{11}\text{B}$  contiene seis neutrones. Los dos isótopos de boro tienen la misma configuración electrónica,  $1s^22s^22p^1$ , porque los dos tienen cinco electrones.

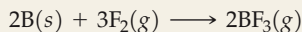
(b) El diagrama completo de orbitales es



Los electrones de valencia son los de la capa exterior, los  $2s^2$  y  $2p^1$ . Los electrones  $1s^2$  constituyen los electrones internos, que representamos como  $[\text{He}]$  cuando escribimos la configuración electrónica abreviada,  $[\text{He}]2s^22p^1$ .

(c) Ambos orbitales,  $1s$  y  $2s$ , son esféricos, pero difieren en tres sentidos importantes. Primero, el orbital  $1s$  tiene más baja energía que el  $2s$ . Segundo, la distancia media entre los electrones  $2s$  y el núcleo es mayor que la que hay entre los electrones  $1s$  y el núcleo, así que el orbital  $1s$  es más pequeño que el  $2s$ . Tercero, el orbital  $2s$  tiene un nodo radial, mientras que el orbital  $1s$  no tiene nodos (Figura 6.18).

(d) La ecuación química balanceada es:



(e)  $\Delta H^\circ = 2(-1135.6) - [0 + 0] = -2271.2 \text{ kJ}$ . La reacción es muy exotérmica.

(f)  $\text{BCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3(\text{ac}) + 3\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{Cl}^-(\text{ac})$ . Obsérvese que, dado que  $\text{H}_3\text{BO}_3$  es un ácido muy débil, su fórmula química se escribe en forma molecular, como vimos en la Sección 4.4.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 6.1** La estructura electrónica de un átomo describe las energías y la disposición de los electrones alrededor del átomo. Gran parte de lo que se sabe acerca de la estructura electrónica de los átomos se averiguó observando la interacción de la luz con la materia. La luz visible y otras formas de **radiación electromagnética** (también conocida como energía radiante) se mueven a través del vacío a la velocidad de la luz,  $c = 3.00 \times 10^8$  m/s. La radiación electromagnética tiene componentes tanto eléctricos como magnéticos que varían periódicamente en forma ondulatoria. Las características ondulatorias de la energía radiante permiten describirla en términos de **longitud de onda**,  $\lambda$ , y **frecuencia**,  $\nu$ , que están interrelacionadas:  $\lambda\nu = c$ .

**Sección 6.2** Planck propuso que la cantidad mínima de energía radiante que un objeto puede ganar o perder está relacionada con la frecuencia de la radiación:  $E = h\nu$ . Esta cantidad mínima se llama **cuanto** de energía. La constante  $h$  se denomina **constante de Planck**;  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J-s. En la teoría cuántica, la energía está cuantizada, lo que implica que sólo puede tener ciertos valores permitidos. Einstein utilizó la teoría cuántica para explicar el **efecto fotoeléctrico**, la expulsión de electrones de superficies metálicas por la acción de la luz. Él propuso que la luz se comporta como si consistiera en paquetes de energía cuantizados, llamados **fotones**. Cada fotón transporta una energía  $E = h\nu$ .

**Sección 6.3** La dispersión de la radiación en sus longitudes de onda componentes produce un **espectro**. Si el espectro contiene todas las longitudes de onda se dice que es un **espectro continuo**; si sólo están presentes ciertas longitudes de onda específicas, se tiene un **espectro de líneas**. La radiación emitida por átomos de hidrógeno excitados forma un espectro de líneas; las frecuencias observadas en el espectro siguen una relación matemática sencilla en la que intervienen números enteros pequeños.

Bohr propuso un modelo para el átomo de hidrógeno que explica su espectro de líneas. En este modelo, la energía del átomo de hidrógeno depende del valor de un número,  $n$ , llamado número cuántico. El valor de  $n$  debe ser un entero positivo (1, 2, 3, ...), y cada valor de  $n$  corresponde a una energía específica diferente,  $E_n$ . La energía del átomo aumenta al aumentar  $n$ . Se logra la energía más baja cuando  $n = 1$ ; éste se denomina **estado basal** del átomo de hidrógeno. Otros valores de  $n$  corresponden a **estados excitados** del átomo. Se emite luz cuando el electrón cae de un estado de energía más alta a uno de energía más baja; se debe absorber luz para excitar el electrón de un estado de energía más baja a uno de energía más alta. La frecuencia de la luz emitida o absorbida debe ser tal que  $h\nu$  sea igual a la diferencia de energía entre dos estados permitidos del átomo.

**Sección 6.4** De Broglie propuso que la materia, tal como los electrones, debía exhibir propiedades ondulatorias; esta hipótesis de **ondas de materia** se comprobó experimentalmente observando la difracción de electrones. Un objeto tiene una longitud de onda característica que depende de su **trayectoria (momentum)**,  $mv$ ;  $\lambda = h/mv$ . El descubrimiento de las propiedades ondulatorias del electrón dio pie al **princi-**

**pio de incertidumbre** de Heisenberg, que indica que hay un límite inherente para la exactitud con que se puede medir simultáneamente la posición y la trayectoria (momentum) de una partícula.

**Sección 6.5** En el modelo de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno el comportamiento del electrón se describe mediante funciones matemáticas llamadas **funciones de onda**, denotadas con la letra griega  $\psi$ . Cada función de onda permitida tiene una energía que se conoce con precisión, pero no es posible determinar con exactitud la ubicación del electrón; más bien, la probabilidad de que esté en un punto dado del espacio está dada por la **densidad de probabilidad**,  $\psi^2$ . La distribución de **densidad electrónica** es un mapa de la probabilidad de encontrar el electrón en todos los puntos del espacio.

Las funciones de onda permitidas del átomo de hidrógeno se denominan **orbitales**. Un orbital se describe con una combinación de un entero y una letra, que corresponden a los valores de tres números cuánticos para el orbital. El número cuántico principal,  $n$ , se indica con los enteros 1, 2, 3, ... Este número cuántico es el que más directamente se relaciona con el tamaño y la energía del orbital. El número cuántico azimutal,  $l$ , se indica con las letras  $s, p, d, f$ , etc., que corresponden a los valores de 0, 1, 2, 3, ... El número cuántico  $l$  define la forma del orbital. Para un valor dado de  $n, l$  puede tener valores enteros que van desde 0 hasta  $n - 1$ . El número cuántico magnético,  $m_l$ , tiene que ver con la orientación del orbital en el espacio. Para un valor dado de  $l, m_l$  puede tener valores enteros que van desde  $-l$  hasta  $+l$ . Se pueden usar esquemas cartesianos para indicar las orientaciones de los orbitales. Por ejemplo, los tres orbitales  $3p$  se designan  $3p_x, 3p_y$  y  $3p_z$ , y los subíndices indican el eje a lo largo del cual está orientado el orbital.

Una **capa electrónica** es el conjunto de todos los orbitales que tienen el mismo valor de  $n$ , como  $3s, 3p$  y  $3d$ . En el átomo de hidrógeno, todos los orbitales de una capa electrónica tienen la misma energía. Una **subcapa** es el conjunto de uno o más orbitales que tienen los mismos valores de  $n$  y  $l$ ; por ejemplo,  $3s, 3p$  y  $3d$  son subcapas de la capa  $n = 3$ . Hay un orbital en una subcapa  $s$ , tres en una subcapa  $p$ , cinco en una subcapa  $d$  y siete en una subcapa  $f$ .

**Sección 6.6** Las representaciones de contorno son útiles para visualizar las características espaciales (formas) de los orbitales. Cuando se les representa de este modo, los orbitales  $s$  aparecen como esferas que incrementan de tamaño al aumentar  $n$ . La función de onda de cada orbital  $p$  tiene dos lóbulos en lados opuestos del núcleo, orientados a lo largo de los ejes  $x, y$  y  $z$ . Cuatro de los orbitales  $d$  aparecen como formas con cuatro lóbulos alrededor del núcleo; el quinto, el orbital  $d_{z^2}$ , se representa como dos lóbulos a lo largo del eje  $z$  y una "dona" en el plano  $xy$ . Las regiones en las que la función de onda es cero se llaman **nodos**. Hay cero probabilidad de que el electrón se encontrará en un nodo.

**Sección 6.7** En los átomos con muchos electrones, las diferentes subcapas de la misma capa electrónica tienen diferentes energías. La energía de las subcapas aumenta según este orden:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$$

Los orbitales dentro de la misma subcapa siguen siendo **degenerados**, lo que significa que tienen la misma energía.

Los electrones tienen una propiedad intrínseca llamada **espín electrónico**, que está cuantizada. El **número cuántico magnético de espín**,  $m_s$ , puede tener dos valores,  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ , que pueden visualizarse como las dos direcciones en que un electrón puede girar alrededor de su eje. El **principio de exclusión de Pauli** dice que en un átomo no puede haber dos electrones que tengan los mismos valores de  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ . Este principio limita a dos el número de electrones que pueden ocupar cualquier orbital atómico. Estos dos electrones difieren en su valor de  $m_s$ .

**Secciones 6.8 y 6.9** La **configuración electrónica** de un átomo describe la forma en que los electrones se distribuyen entre los orbitales del átomo. Las configuraciones electrónicas de estado basal generalmente se obtienen colocando los electrones en los orbitales atómicos con la más baja energía posible, sujeto a la restricción de que ningún orbital puede contener más de dos electrones. Si los electrones ocupan una subcapa que tiene más de un orbital degenerado, como la subcapa  $2p$ , la **regla de Hund** dice que se logra la energía más baja si el número de electrones que tienen el mismo espín es máximo. Por ejemplo, en la configuración electrónica del carbono en el estado basal, los dos electrones  $2p$  tienen el mismo espín y deben ocupar dos orbitales  $2p$  distintos.

Los elementos de cualquier grupo dado de la tabla periódica tienen el mismo tipo de disposición electrónica en sus capas más exteriores. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los halógenos flúor y cloro son  $[\text{He}]2s^22p^5$  y  $[\text{Ne}]3s^23p^5$ , respectivamente. Los electrones de capa externa de un átomo, es decir, los que están afuera de los orbitales ocupados en el gas noble inmediato inferior, se denominan **electrones de valencia**, en tanto que los de las capas interiores se denominan **electrones internos**.

La tabla periódica se divide en varios tipos de elementos, con base en su configuración electrónica. Los elementos en los que la subcapa más exterior es  $s$  o  $p$  se denominan **elementos representativos** o **de los grupos principales**. Los metales alcalinos (grupo 1A), los halógenos (grupo 7A) y los gases nobles (grupo 8A) son ejemplos de elementos representativos. Los elementos en los que se está llenando una subcapa  $d$  se llaman **elementos de transición** (o **metales de transición**). Los elementos en los que se está llenando la subcapa  $4f$  se denominan **elementos lantánidos**. Los **elementos actínidos** son aquellos en los que se está llenando la subcapa  $5f$ . Los elementos lantánidos y actínidos se agrupan bajo la denominación de **metales del bloque f**. Estos elementos aparecen como dos filas de 14 elementos debajo de la parte principal de la tabla periódica. La estructura de la tabla periódica, que se resume en la figura 6.27, nos permite escribir la configuración electrónica de un elemento a partir de su posición en la tabla.

## Ejercicios

### Energía radiante

- 6.1 Especifique las unidades SI básicas para (a) la longitud de onda de la luz; (b) la frecuencia de la luz; (c) la velocidad de la luz.
- 6.2 (a) ¿Qué relación hay entre la longitud de onda y la frecuencia de la energía radiante? (b) El ozono de la alta atmósfera absorbe energía en el intervalo de 210 a 230 nm del espectro electromagnético. ¿En qué región del espectro está esa radiación?
- 6.3 Caracterice cada una de las afirmaciones siguientes como falsa o verdadera. Si una afirmación es falsa, corríjala. (a) La luz visible es una forma de radiación electromagnética. (b) La frecuencia de la radiación se incrementa al aumentar la longitud de onda. (c) La luz ultravioleta tiene longitudes de onda más largas que la luz visible. (d) La radiación electromagnética y las ondas sonoras viajan a la misma velocidad.
- 6.4 Determine cuáles de las siguientes afirmaciones son falsas, y corríjalas. (a) La radiación electromagnética no puede atravesar el agua. (b) La radiación electromagnética viaja por el vacío a velocidad constante, sea cual sea su longitud de onda. (c) La luz infrarroja tiene frecuencias más altas que la luz visible. (d) El brillo de una fogata, la energía dentro de un horno de microondas y el sonido de una sirena para niebla son tres formas de energía electromagnética.
- 6.5 Ordene los siguientes tipos de radiación electromagnética de menor a mayor longitud de onda: infrarrojo, luz verde, luz roja, ondas de radio, rayos X, luz ultravioleta.
- 6.6 Ordene los siguientes tipos de radiación electromagnética de menor a mayor longitud de onda: (a) los rayos gamma producidos por un núclido radioactivo utilizado para obtener imágenes médicas; (b) la radiación de una estación de FM que está a 93.1 MHz en el cuadrante; (c) una señal de radio de una estación AM que está a 680 kHz en el cuadrante; (d) la luz amarilla de los arbotantes con lámparas de vapor de sodio; (e) la luz roja de un diodo emisor de luz, como los de la pantalla de una calculadora.
- 6.7 (a) ¿Qué frecuencia tiene la radiación cuya longitud de onda es 0.452 pm? (b) Calcule la longitud de onda de la radiación cuya frecuencia es de  $2.55 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ . (c) Las radiaciones de las partes (a) o (b), ¿serían visibles para el ojo humano? (d) ¿Qué distancia viaja la radiación electromagnética en 7.50 ms?
- 6.8 (a) ¿Qué frecuencia tiene la radiación cuya longitud de onda es 589 nm? (b) Calcule la longitud de onda de la radiación cuya frecuencia es de  $1.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . (c) Las radiaciones de las partes (a) o (b), ¿podrían detectarse con un detector de radiación infrarroja? (d) ¿Qué distancia viaja la radiación electromagnética en 10.0  $\mu\text{s}$ ?
- 6.9 Los átomos de mercurio excitados emiten luz intensa con una longitud de onda de 436 nm. ¿Qué frecuencia tiene esta radiación? Empleando la figura 6.4, prediga el color asociado a esta longitud de onda.
- 6.10 Un láser de iones de argón emite luz a 489 nm. ¿Qué frecuencia tiene esta radiación? ¿Está en el espectro visible? Si es así, ¿qué color tiene?

## Energía cuantizada y fotones

- 6.11** (a) ¿Qué significa decir que la energía está cuantizada? (b) ¿Por qué no percibimos la cuantización de la energía en nuestras actividades cotidianas?
- 6.12** El trabajo publicado por Einstein en 1905 acerca del efecto fotoeléctrico fue la primera aplicación importante de la hipótesis cuántica de Planck. Describa la hipótesis original de Planck y explique cómo Einstein la usó en su teoría del efecto fotoeléctrico.
- 6.13** (a) Calcule el incremento de energía más pequeño (un cuanto) que puede ser emitido o absorbido a una longitud de onda de 812 nm. (b) Calcule la energía de un fotón con frecuencia de  $2.72 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . (c) Determine la longitud de onda de la radiación cuyos fotones tienen una energía de  $7.84 \times 10^{-18} \text{ J}$ . ¿En qué porción del espectro electromagnético se encontraría esta radiación?
- 6.14** (a) Calcule el incremento de energía más pequeño que puede ser emitido o absorbido a una longitud de onda de 3.80 mm. (b) Calcule la energía de un fotón con frecuencia de 80.5 MHz. (c) Determine la frecuencia de la radiación cuyos fotones tienen una energía de  $1.77 \times 10^{-19} \text{ J}$ . ¿En qué región del espectro electromagnético se encontraría esta radiación?
- 6.15** (a) Calcule y compare la energía de un fotón con longitud de onda de  $3.3 \mu\text{m}$  y la de uno con longitud de onda de 0.154 nm. (b) Use la figura 6.4 para identificar la región del espectro electromagnético a la que pertenece cada uno.
- 6.16** Una estación de radio AM difunde a 1440 kHz, mientras que su filial de FM transmite a 94.5 MHz. Calcule y compare la energía de los fotones emitidos por estas estaciones de radio.
- 6.17** Un tipo de quemadura por el sol se debe a la exposición a luz UV con longitud de onda cercana a 325 nm. (a) ¿Qué energía tiene un fotón de esta longitud de onda? (b) ¿Cuánta energía tiene un mol de esos fotones? (c) ¿Cuántos fotones hay en una ráfaga de 1.00 mJ de esa radiación?
- 6.18** La energía de la radiación puede servir para romper enlaces químicos. Se requiere una energía mínima de 495 kJ/mol para romper el enlace oxígeno-oxígeno del  $\text{O}_2$ . Determine la radiación de longitud de onda más grande que posee la energía necesaria para romper el enlace. ¿De qué tipo de radiación electromagnética se trata?
- 6.19** Un láser de diodo emite a una longitud de onda de 987 nm. Toda la energía que produce se absorbe en un detector que mide una energía total de 0.52 J durante un periodo de 32 s. ¿Cuántos fotones por segundo emite el láser?
- 6.20** Un objeto estelar está emitiendo radiación a 1350 nm. Si el detector captura  $8 \times 10^7$  fotones por segundo a esta longitud de onda, ¿cuánta energía total tendrán los fotones detectados en una hora?
- 6.21** El molibdeno metálico debe absorber radiación con una frecuencia mínima de  $1.09 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  para poder emitir un electrón de su superficie por el efecto fotoeléctrico. (a) Determine la energía mínima necesaria para producir dicho efecto. (b) Determine la longitud de onda de la radiación que proporciona fotones con esta energía. (c) Si irradiamos molibdeno con luz con longitud de onda de 120 nm, calcule la energía cinética máxima que pueden tener los electrones emitidos.
- 6.22** Se requiere un fotón con una energía mínima de  $4.41 \times 10^{-19} \text{ J}$  para hacer que el sodio metálico emita electrones. (a) Calcule la frecuencia mínima de la luz necesaria para expulsar electrones del sodio por el efecto fotoeléctrico. (b) ¿Qué longitud de onda tiene esa luz? (c) Si irradiamos sodio con luz de 439 nm, ¿qué energía cinética máxima pueden tener los electrones emitidos? (d) ¿Cuántos electrones como máximo pueden expulsarse con una ráfaga de luz cuya energía total es de 1.00  $\mu\text{J}$ ?

## Modelo de Bohr; ondas de materia

- 6.23** Explique cómo la existencia de espectros de líneas es congruente con la teoría de Bohr de energías cuantizadas para el electrón del átomo de hidrógeno.
- 6.24** (a) En términos de la teoría de Bohr para el átomo de hidrógeno, ¿qué proceso se da cuando átomos excitados de hidrógeno emiten energía radiante de ciertas longitudes de onda y sólo esas longitudes de onda? (b) ¿Un átomo de hidrógeno se “expande” o “contrae” cuando pasa de su estado basal a un estado excitado?
- 6.25** ¿Se emite o absorbe energía cuando ocurren las transiciones electrónicas siguientes en el hidrógeno? (a) de  $n = 4$  a  $n = 2$ ; (b) de una órbita con radio de  $2.12 \text{ \AA}$  a una con radio de  $8.48 \text{ \AA}$ ; (c) se añade un electrón al ion  $\text{H}^+$  y queda en la capa  $n = 3$ .
- 6.26** Indique si se emite o absorbe energía cuando ocurren las transiciones electrónicas siguientes en hidrógeno: (a) de  $n = 2$  a  $n = 6$ ; (b) de una órbita con radio de  $4.77 \text{ \AA}$  a una con radio de  $0.530 \text{ \AA}$ ; (c) del estado  $n = 6$  al estado  $n = 9$ .
- 6.27** Utilizando la ecuación 6.5, calcule la energía de un electrón en el átomo de hidrógeno cuando  $n = 2$  y cuando  $n = 6$ . Calcule la longitud de onda de la radiación que se emite cuando un electrón pasa de  $n = 6$  a  $n = 2$ . ¿Esa línea está en la región visible del espectro electromagnético? Si es así, ¿qué color tiene?
- 6.28** Para cada una de las transiciones electrónicas siguientes en el átomo de hidrógeno, calcule la energía, frecuencia y longitud de onda de la radiación asociada y determine si la radiación se emite o absorbe durante la transición: (a) de  $n = 5$  a  $n = 1$ ; (b) de  $n = 4$  a  $n = 2$ ; (c) de  $n = 4$  a  $n = 6$ . ¿Alguna de las transiciones anteriores emite o absorbe luz visible?
- 6.29** Todas las líneas de emisión visibles observadas por Balmer implican  $n_f = 2$ . (a) Explique por qué sólo se observaron las líneas con  $n_f = 2$  en la región visible del espectro electromagnético. (b) Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas de la serie de Balmer—aquellas para las que  $n_i = 3, 4$  y  $5$ —e identifique estas líneas en el espectro de emisión que se muestra en la figura 6.12.
- 6.30** La serie de Lyman de líneas de emisión del átomo de hidrógeno consta de aquellas para las que  $n_f = 1$ . (a) Determine la región del espectro electromagnético en la que se observan las líneas de la serie de Lyman. (b) Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas de la serie de Lyman (aquellas para las que  $n_i = 2, 3$  y  $4$ ).
- [6.31]** Una de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno tiene una longitud de onda de 93.8 nm. (a) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta emisión? (b) Determine los valores inicial y final de  $n$  asociados a esta emisión.
- [6.32]** El átomo de hidrógeno puede absorber luz con longitud de onda de 4055 nm. (a) ¿En qué región del espectro

- electromagnético se encuentra esta absorción? (b) Determine los valores inicial y final de  $n$  asociados a esta absorción.
- 6.33 Use la relación de De Broglie para determinar la longitud de onda de los objetos siguientes: (a) una persona de 85 kg que esquía a 50 km/h; (b) una bala de 10.0 g disparada a 250 m/s; (c) un átomo de litio que se mueve a  $2.5 \times 10^5$  m/s.
- 6.34 Una de las partículas subatómicas de la física es el muón, que se desintegra unos cuantos nanosegundos después de formarse. El muón tiene una masa en reposo 206.8 veces mayor que la del electrón. Calcule la longitud de onda de De Broglie asociada a un muón que viaja a una velocidad de  $8.85 \times 10^5$  cm/s.
- 6.35 La difracción de neutrones es una técnica importante para determinar las estructuras de las moléculas. Calcule la velocidad de un neutrón que tiene una longitud de onda característica de 0.955 Å. (Consulte la masa del neutrón en el interior de la contraportada.)
- 6.36 El microscopio electrónico se ha utilizado ampliamente para obtener imágenes muy amplificadas de materiales biológicos y de otro tipo. Cuando un electrón se acelera a través de cierto campo de potencial, alcanza una velocidad de  $5.93 \times 10^6$  m/s. Calcule la longitud de onda característica de este electrón. ¿Es la longitud de onda comparable con el tamaño de los átomos?
- 6.37 Utilizando el principio de incertidumbre de Heisenberg, calcule la incertidumbre en la posición de (a) un mosquito de 1.50 mg que se mueve a una velocidad de 1.40 m/s, si se conoce la velocidad con precisión de  $\pm 0.01$  m/s; (b) un protón que se mueve a una velocidad de  $(5.00 \pm 0.01) \times 10^4$  m/s. (La masa del protón se da en la tabla de constantes fundamentales dentro de la contraportada del texto.)
- 6.38 Calcule la incertidumbre en la posición de (a) un electrón que se mueve a una velocidad de  $(3.00 \pm 0.01) \times 10^5$  m/s; (b) un neutrón que se mueve a la misma velocidad. (Las masas del electrón y el neutrón se dan en la tabla de constantes fundamentales dentro de la contraportada del texto.) (c) ¿Qué implicaciones tienen estos cálculos para nuestro modelo del átomo?

### Mecánica cuántica y orbitales atómicos

- 6.39 Según el modelo de Bohr, cuando el electrón está en el estado basal de un átomo de hidrógeno, da vuelta alrededor del núcleo con un radio específico de 0.53 Å. En la descripción del átomo de hidrógeno según la mecánica cuántica, la distancia más probable entre el electrón y el núcleo es de 0.53 Å. Explique la diferencia entre estas dos afirmaciones.
- 6.40 (a) En la descripción de mecánica cuántica del átomo de hidrógeno, ¿qué significado físico tiene el cuadrado de la función de onda,  $\psi^2$ ? (b) ¿Qué significa la expresión "densidad electrónica"? (c) ¿Qué es un orbital?
- 6.41 (a) Para  $n = 4$ , ¿qué valores puede tener  $l$ ? (b) Para  $l = 2$ , ¿qué valores puede tener  $m_l$ ?
- 6.42 ¿Cuántos valores pueden tener  $l$  y  $m_l$  cuando (a)  $n = 3$ ; (b)  $n = 5$ ?
- 6.43 Cite los valores numéricos de  $n$  y  $l$  que corresponden a cada una de las designaciones siguientes: (a)  $3p$ ; (b)  $2s$ ; (c)  $4f$ ; (d)  $5d$ .
- 6.44 Cite los valores de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  para (a) cada orbital de la subcapa  $2p$ ; (b) cada orbital de la subcapa  $5d$ .
- 6.45 ¿Cuáles de las siguientes representan combinaciones imposibles de  $n$  y  $l$ ? (a)  $1p$ ; (b)  $4s$ ; (c)  $5f$ ; (d)  $2d$ .
- 6.46 ¿Cuáles de los siguientes son conjuntos permitidos de números cuánticos para un electrón en un átomo de hidrógeno: (a)  $n = 2, l = 1, m_l = 1$ ; (b)  $n = 1, l = 0, m_l = -1$ ; (c)  $n = 4, l = 2, m_l = -2$ ; (d)  $n = 3, l = 3, m_l = 0$ ? Para las combinaciones permitidas, escriba la designación apropiada de la subcapa a la que pertenece el orbital (es decir,  $1s$ , etc.).
- 6.47 Dibuje la forma y la orientación de los siguientes tipos de orbitales: (a)  $s$ ; (b)  $p_z$ ; (c)  $d_{xy}$ .
- 6.48 Dibuje la forma y la orientación de los siguientes tipos de orbitales: (a)  $p_x$ ; (b)  $d_{z^2}$ ; (c)  $d_{x^2-y^2}$ .
- 6.49 (a) ¿Qué semejanzas y diferencias hay entre los orbitales  $1s$  y  $2s$  del átomo de hidrógeno? (b) ¿En qué sentido tiene carácter direccional un orbital  $2p$ ? Compare las características "direccionales" de los orbitales  $p_x$  y  $d_{x^2-y^2}$  (es decir, ¿en qué dirección o región del espacio está concentrada la densidad electrónica?) (c) ¿Qué puede decir acerca de la distancia media entre el núcleo y un electrón que está en un orbital  $2s$ , en comparación con la distancia media entre el núcleo y un electrón que está en un orbital  $3s$ ? (d) Para el átomo de hidrógeno, ordene los orbitales siguientes de menor a mayor energía (es decir, los más estables primero):  $4f, 6s, 3d, 1s, 2p$ .
- 6.50 (a) Con referencia a la figura 6.18, ¿qué relación hay entre el número de nodos de un orbital  $s$  y el valor del número cuántico principal? (b) Indique el número de nodos (es decir, identifique los lugares donde la densidad electrónica es cero) en el orbital  $2p_x$  y en el orbital  $3s$ . (c) Los nodos de los orbitales  $s$  son superficies esféricas (Figura 6.18). ¿En qué tipo de superficie cabría esperar que estén los nodos de los orbitales  $p$  (Figura 6.20)? (d) Para el átomo de hidrógeno, ordene los orbitales siguientes de menor a mayor energía:  $3s, 2s, 2p, 5s, 4d$ .

### Átomos con muchos electrones y configuraciones electrónicas

- 6.51 Para un valor dado del número cuántico principal,  $n$ , ¿cómo varían las energías de las subcapas  $s, p, d$  y  $f$  para (a) el hidrógeno; (b) un átomo con muchos electrones?
- 6.52 (a) La distancia media entre el núcleo y un electrón  $3s$  de un átomo de cloro es menor que la que hay entre el núcleo y un electrón  $3p$ . ¿Cuál orbital tiene mayor energía? (b) ¿Cree que se necesite más o menos energía para extraer un electrón  $3s$  que un electrón  $2p$  del átomo de cloro? Explique.
- 6.53 (a) Cite los valores que puede tener el número cuántico de espín electrónico. (b) ¿Qué equipo experimental puede usarse para distinguir electrones que tienen valores distintos del número cuántico de espín electrónico? (c) Dos

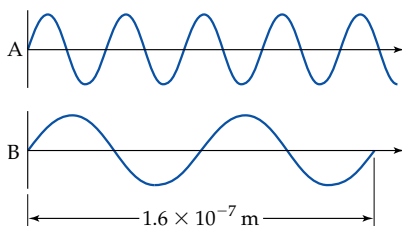
electrones de un átomo ocupan el orbital 1s. ¿Qué cantidad debe ser diferente para los dos electrones? ¿Qué principio determina la respuesta a esta pregunta?

- 6.54 (a) Plantee el principio de exclusión de Pauli en sus propias palabras. (b) El principio de exclusión de Pauli es, en un sentido importante, la clave para entender la tabla periódica. Explique por qué.
- 6.55 Indique el número máximo de electrones que pueden ocupar cada una de las subcapas siguientes: (a)  $3d$ ; (b)  $4s$ ; (c)  $2p$ ; (d)  $5f$ .
- 6.56 Determine el número máximo de electrones de un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos: (a)  $n = 2, m_s = -\frac{1}{2}$ ; (b)  $n = 5, l = 3$ ; (c)  $n = 4, l = 3, m_l = -3$ ; (d)  $n = 4, l = 1, m_l = 1$ .
- 6.57 (a) ¿Qué representa cada cuadro de un diagrama de orbitales? (b) ¿Qué cantidad se representa con la dirección (hacia arriba o hacia abajo) de las medias flechas de los diagramas de orbitales? (c) ¿Se necesita la regla de Hund para escribir la configuración electrónica del berilio? Explique.
- 6.58 (a) ¿Qué son "electrones de capa externa"? (b) ¿Qué son "electrones no apareados"? (c) ¿Cuántos electrones de capa externa tiene un átomo de Si? ¿Cuántos no están apareados?
- 6.59 Escriba las configuraciones electrónicas abreviadas de los siguientes átomos, utilizando los centros de gas noble apropiados: (a) Cs; (b) Ni; (c) Se; (d) Cd; (e) Ac; (f) Pb.

- 6.60 Escriba las configuraciones electrónicas abreviadas de los átomos siguientes: (a) Al; (b) Sc; (c) Co; (d) Br; (e) Ba; (f) Re; (g) Lu.
- 6.61 Dibuje diagramas de orbitales para los electrones de valencia de cada uno de los elementos siguientes, e indique cuántos electrones no apareados tiene cada uno: (a) S; (b) Sr; (c) Fe; (d) Zr; (e) Sb; (f) U.
- 6.62 Utilizando diagramas de orbitales, determine el número de electrones no apareados que hay en cada uno de los átomos siguientes: (a) Ti; (b) Ga; (c) Rh; (d) I; (e) Po.
- 6.63 Identifique el elemento específico que corresponde a cada una de las configuraciones electrónicas siguientes: (a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ; (b)  $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$ ; (c)  $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$ ; (d)  $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$ .
- 6.64 Identifique el grupo de elementos al que corresponde cada una de las configuraciones electrónicas generalizadas siguientes:  
 (a)  $[\text{gas noble}]ns^2 np^5$   
 (b)  $[\text{gas noble}]ns^2 (n-1)d^2$   
 (c)  $[\text{gas noble}]ns^2 (n-1)d^{10} np^1$   
 (d)  $[\text{gas noble}]ns^2 (n-2)f^6$ .
- 6.65 ¿Qué error tienen las configuraciones electrónicas siguientes para átomos en su estado basal? (a)  $1s^2 2s^2 3s^1$ ; (b)  $[\text{Ne}]2s^2 2p^3$ ; (c)  $[\text{Ne}]3s^2 3d^5$ .
- 6.66 Las configuraciones electrónicas siguientes representan estados excitados. Identifique el elemento y escriba su configuración electrónica abreviada de estado basal.  
 (a)  $1s^2 2s^2 3p^2 4p^1$ ; (b)  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1 4p^4 5s^1$  (c)  $[\text{Kr}]4d^6 5s^2 5p^1$ .

### Ejercicios adicionales

- 6.67 Considere las dos ondas que se muestran, que supondremos representan dos radiaciones electromagnéticas:



- (a) ¿Qué longitud de onda tiene la onda A? ¿Y la B?  
 (b) ¿Qué frecuencia tiene la onda A? ¿Y la B?  
 (c) Identifique las regiones del espectro electromagnético a las que pertenecen las ondas A y B.
- 6.68 Ciertos elementos emiten luz de un color específico cuando arden. Históricamente, los químicos usaban esas longitudes de onda de emisión para determinar si elementos específicos estaban presentes en una mezcla. Las longitudes de onda características de algunos elementos son
- |    |          |    |          |
|----|----------|----|----------|
| Ag | 328.1 nm | Fe | 372.0 nm |
| Au | 267.6 nm | K  | 404.7 nm |
| Ba | 455.4 nm | Mg | 285.2 nm |
| Ca | 422.7 nm | Na | 589.6 nm |
| Cu | 324.8 nm | Ni | 341.5 nm |
- (a) Determine cuáles elementos emiten radiación en la parte visible del espectro. (b) ¿Cuál elemento emite fotones con más alta energía? ¿Con más baja energía? (c) Al quemarse una muestra de una sustancia desconocida, se observa que emite luz con una frecuencia de  $6.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

¿Cuál de los elementos anteriores es probable que esté en la muestra?

- 6.69 Galileo, una nave no tripulada, transmitió imágenes de Ganímedes, la luna más grande de Júpiter, cuando su distancia a la Tierra era de 522 millones de millas. ¿Cuánto tardaron las señales transmitidas en viajar de la nave a la Tierra?
- 6.70 Los rayos del Sol que causan el bronceado y las quemaduras solares están en la porción del ultravioleta del espectro electromagnético. Estos rayos se clasifican por longitud de onda: la llamada radiación UV-A tiene longitudes de onda en el intervalo de 320-380 nm, mientras que la radiación UV-B tiene longitudes de onda en el intervalo de 290-320 nm. (a) Calcule la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 320 nm. (b) Calcule la energía de un mol de fotones de 320 nm. (c) ¿Cuáles fotones tienen más energía, los de radiación UV-A o los de radiación UV-B? (d) Se considera que la radiación UV-B del Sol es una causa más importante de quemaduras solares en los seres humanos que la radiación UV-A. ¿Esta observación es congruente con su respuesta a la parte (c)?
- 6.71 El watt es la unidad SI derivada para la potencia, la medida de energía por unidad de tiempo:  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ . Un láser de semiconductor empleado en un reproductor de CD tiene una longitud de onda de salida de 780 nm y un nivel de potencia de 0.10 mW. ¿Cuántos fotones inciden en la superficie de un CD de 69 minutos de duración durante su reproducción?
- 6.72 Los carotenos, que están presentes en todos los organismos capaces de hacer la fotosíntesis, extienden la gama de luz absorbida por el organismo. Su capacidad máxima de absorción de luz está en el intervalo de 440 a 470 nm. Calcule la energía representada por la absorción de un número de Avogadro de fotones con longitud de onda de 455 nm.



- [6.73]** Una fotocelda, como la ilustrada en la figura 6.7(b), es un dispositivo empleado para medir la intensidad de la luz. En cierto experimento, en el que se dirige luz con longitud de onda de 550 nm hacia la fotocelda, se emiten electrones a razón de  $5.8 \times 10^{-13}$  C/s. Suponga que cada fotón que incide en la fotocelda emite un electrón. ¿Cuántos fotones por segundo están chocando con la fotocelda? ¿Cuánta energía por segundo está absorbiendo la fotocelda?
- 6.74** La sustancia fotosensible de la película fotográfica en blanco y negro es AgBr. Los fotones proporcionan la energía necesaria para transferir un electrón de  $\text{Br}^-$  a  $\text{Ag}^+$  y producir Ag y Br. Esto oscurece la película. **(a)** Si este proceso requiere una energía mínima de  $2.00 \times 10^5$  J/mol, ¿qué energía mínima debe tener cada fotón? **(b)** Calcule la longitud de onda de la luz necesaria para proporcionar fotones de esta energía. **(c)** Explique por qué esta película se puede manejar en un cuarto oscuro iluminado por una lámpara roja.
- 6.75** Si el espectro de la luz solar se examina con alta definición en un experimento similar al ilustrado en la figura 6.10, se observan líneas oscuras llamadas líneas de Fraunhofer, por el científico que las estudió extensamente a principios del siglo XIX. En total, se han identificado unas 25,000 líneas en el espectro solar, entre 2950 Å y 10,000 Å. Las líneas Fraunhofer se atribuyen a la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz "blanca" del Sol por elementos gaseosos de la atmósfera solar. **(a)** Describa el proceso que hace que se absorban longitudes de onda específicas de la luz del espectro solar. **(b)** Si un científico quisiera averiguar cuáles líneas de Fraunhofer pertenecen a un elemento dado, digamos neón, ¿qué experimentos podría realizar aquí en la Tierra para obtener datos?
- [6.76]** El modelo de Bohr también puede aplicarse a iones tipo hidrógeno, es decir, iones que sólo tienen un electrón, como  $\text{He}^+$  y  $\text{Li}^{2+}$ . **(a)** ¿Por qué el modelo de Bohr es aplicable a los iones  $\text{He}^+$  pero no a los átomos de He neutros? **(b)** Las energías de estado basal de H,  $\text{He}^+$  y  $\text{Li}^{2+}$  son las siguientes:

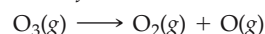
Átomo o ion	H	$\text{He}^+$	$\text{Li}^{2+}$
Energía de estado basal	$-2.18 \times 10^{-18}$ J	$-8.72 \times 10^{-18}$ J	$-1.96 \times 10^{-17}$ J

Después de examinar estos números, proponga una relación entre la energía de estado basal de los sistemas similares al hidrógeno y la carga nuclear,  $Z$ . **(c)** Utilice la

relación que dedujo en la parte (b) para predecir la energía de estado basal del ion  $\text{C}^{5+}$ .

- 6.77** En condiciones apropiadas, el molibdeno emite rayos X que tienen una longitud de onda característica de 0.771 Å. Estos rayos X se emplean en experimentos de difracción para determinar las estructuras de moléculas. ¿Con qué rapidez tendría que moverse un electrón para tener la misma longitud de onda que estos rayos X?
- [6.78]** Un electrón se acelera mediante un potencial eléctrico hasta tener una energía cinética de 82.4 keV. Determine su longitud de onda característica. (*Sugerencia:* Recuerde que la energía cinética de un objeto en movimiento es  $E = \frac{1}{2}mv^2$ , donde  $m$  es la masa del objeto y  $v$  es su velocidad.)
- 6.79** ¿Cuál número cuántico determina **(a)** la forma de un orbital; **(b)** la energía de un orbital; **(c)** las propiedades de espín del electrón; **(d)** la orientación espacial del orbital?
- 6.80** Escriba la designación de subcapa para cada uno de estos casos: **(a)**  $n = 3, l = 1$ ; **(b)**  $n = 6, l = 4$ ; **(c)**  $n = 2, l = 0$ ; **(d)**  $n = 4, l = 3$ .
- 6.81** ¿Cuántos orbitales de un átomo pueden tener cada una de las designaciones siguientes? **(a)** 3s; **(b)** 2p; **(c)** 4d; **(d)**  $n = 3$ .
- 6.82** Los "números mágicos" de la tabla periódica son los números atómicos de los elementos muy estables (los gases nobles): 2, 10, 18, 36, 54 y 86. En términos de valores permitidos para los orbitales y números cuánticos de espín, explique por qué estas disposiciones electrónicas confieren una estabilidad especial.
- [6.83]** En el caso de orbitales sin simetría esférica, las representaciones de contorno (como las de las figuras 6.20 y 6.21) sugieren dónde hay planos nodales (es decir, dónde es cero la densidad electrónica). Por ejemplo, el orbital  $p_x$  tiene un nodo donde  $x = 0$ ; esta ecuación es satisfecha por todos los puntos del plano  $yz$ , así que este plano se denomina plano nodal del orbital  $p_x$ . **(a)** Determine el plano nodal del orbital  $p_z$ . **(b)** ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital  $d_{xy}$ ? **(c)** ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital  $d_{x^2-y^2}$ ?
- 6.84** Utilizando sólo una tabla periódica como guía, escriba las configuraciones electrónicas abreviadas de los átomos siguientes: **(a)** Se; **(b)** Rh; **(c)** Si; **(d)** Hg; **(e)** Hf.
- 6.85** El meitnerio, elemento 109, debe su nombre a Lisa Meitner. Es un metal de transición que debería tener la misma configuración de electrones exteriores que el iridio. Con base en esta observación (y sin ver la figura 6.28), escriba la configuración electrónica del meitnerio. Utilice [Rn] para representar los primeros 86 electrones de la configuración electrónica.
- 6.86** Algunos científicos han especulado que el elemento 126 podría tener estabilidad moderada, lo que permitiría sintetizarlo y caracterizarlo. Prediga la configuración electrónica abreviada de ese elemento.

- 6.88** La capa de ozono ( $\text{O}_3$ ) estratosférica ayuda a protegerlos de la dañina radiación ultravioleta. Esto lo hace absorbiendo luz ultravioleta y descomponiéndose en una molécula de  $\text{O}_2$  y un átomo de oxígeno, proceso que recibe el nombre de *fotodisociación*:



Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de entalpía en esta reacción. ¿Qué longitud de onda

### Ejercicios integradores

- [6.87]** Los hornos de microondas usan radiación de microondas para calentar alimentos. Las microondas son absorbidas por el agua de los alimentos, y ésta transfiere calor a los demás componentes. Suponga que la radiación de microondas tiene una longitud de onda de 11.2 cm. ¿Cuántos fotones se requieren para calentar 200 mL de café de 23°C a 60°C?

máxima puede tener un fotón con la energía suficiente para causar esta disociación? ¿En qué porción del espectro se da esta longitud de onda?

- 6.89 El descubrimiento del hafnio, elemento número 72, dio pie a un episodio controvertido de la historia de la química. En 1911, G. Urbain, un químico francés, afirmó haber aislado el elemento número 72 de una muestra de compuestos de tierras raras (elementos 58-71). Sin embargo, Niels Bohr pensaba que sería más probable hallar al hafnio junto con el circonio, que con las tierras raras. D. Coster y G. Von Hevesy, quienes trabajaban en el laboratorio de Bohr en Copenhague, demostraron en 1922 que el elemento 72 estaba presente en una muestra de circón noruego, una mena del circonio. (El nombre hafnio proviene del nombre de Copenhague en latín, *Hafnia*). (a) ¿Cómo usaría argumentos de configuración electrónica para justificar la predicción de Bohr? (b) El circonio, vecino del hafnio en el grupo 4B, se puede producir en forma metálica por reducción de  $ZrCl_4$  sólido con sodio metálico fundido. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. ¿Se trata de una reacción de oxidación-reducción? Si es así, ¿qué se oxida y qué se reduce? (c) Se hace reaccionar dióxido de circonio sólido,  $ZrO_2$ , con cloro gaseoso en presencia de carbono. Los productos de la reacción son  $ZrCl_4$  y dos gases,  $CO_2$  y  $CO$  en proporción de 1:2. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. Partiendo de una muestra de 55.4 g de  $ZrO_2$ , calcule la masa de  $ZrCl_4$  que se forma, suponiendo que el  $ZrO_2$  es el reactivo limitante y que el rendimiento es del 100%. (d) Con base en sus configuraciones electrónicas, explique el hecho de que el Zr y el Hf forman cloruros  $MCl_4$  y óxidos  $MO_2$ .

- 6.90 (a) Explique la formación de la siguiente serie de óxidos en términos de las configuraciones electrónicas de los elementos y lo que dijimos acerca de los compuestos iónicos en la Sección 2.7:  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ . (b) Nombre esos óxidos. (c) Considere los óxidos metálicos cuyas entalpías de formación (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) se dan a continuación:

Óxido	$K_2O(s)$	$CaO(s)$	$TiO_2(s)$	$V_2O_5(s)$
$\Delta H_f^\circ$	-363.2	-635.1	-938.7	-1550.6

Calcule los cambios de entalpía en la siguiente reacción general para cada caso:



(Necesitará escribir la ecuación balanceada en cada caso, y luego calcular  $\Delta H^\circ$ .) (d) Con base en los datos dados, estime el valor de  $\Delta H_f^\circ$  para el  $Sc_2O_3(s)$ .

- 6.91 Los primeros 25 años del siglo XX hicieron que lo que sabían los científicos acerca de la naturaleza de la materia sufriera cambios enormes a un ritmo vertiginoso. (a) Los experimentos de Rutherford sobre la dispersión de partículas  $\alpha$  por una laminilla de oro, ¿cómo prepararon el escenario para la teoría del átomo de hidrógeno de Bohr? (b) La hipótesis de de Broglie referente a los electrones, ¿en qué sentido es congruente con la conclusión de J. J. Thomson de que el electrón tiene masa? ¿En qué sentido es congruente con propuestas anteriores a los trabajos de Thomson, en cuanto a que los rayos catódicos son un fenómeno ondulatorio?



## Ejercicios con el CD-ROM

- 6.92 La actividad del espectro electromagnético (Electromagnetic Spectrum, eCapítulo 6.2) permite escoger un color del espectro visible y ver su longitud de onda, frecuencia y energía por fotón. (a) ¿Qué intervalo de longitudes de onda cubre la luz azul? (b) ¿Qué intervalos cubren su frecuencia y su energía por fotón? (c) El Ejercicio 6.17 indica que la luz con longitud de onda de  $\sim 325$  nm causa un tipo de quemadura. ¿Cabe esperar que alguna de las longitudes de onda visibles cause quemaduras solares? Explique.
- 6.93 En el vídeo Pruebas de flama de metales (Flame tests for Metals, eCapítulo 6.3), el color característico de la flama se produce por emisiones en varias longitudes de onda visibles, pero las líneas espectrales más intensas dominan el color. Por ejemplo, las líneas visibles más intensas del espectro del litio están cerca de  $\sim 671$  nm. (a) ¿Qué color tiene la luz de esta longitud de onda? (b) ¿A qué longitud de onda aproximada esperaría hallar las líneas más intensas en el espectro visible del potasio? (c) Con base en el vídeo, ¿cómo esperaría que fuera la intensidad de las líneas visibles del espectro del potasio, en comparación con las del espectro del litio? (d) ¿Sería posible verificar la presencia de metales individuales con base en el color de la flama si se mezclaran sales de varios metales? Si no, explique por qué no.
- 6.94 En el vídeo Distribución electrónica radial (Radical Electron Distribution, eCapítulo 6.6), se colocan en la misma gráfica las curvas de densidad electrónica radial del helio, el neón y el argón. (a) Explique por qué el máximo de la curva del helio y el primer máximo de las otras dos curvas están a distancias muy distintas del núcleo. (b) Con base en lo lejos que está del núcleo, el máximo más exterior de cada curva, prediga cuál par mostraría la mayor diferencia entre su primera energía de ionización (la energía necesaria para extraer totalmente un electrón de la capa más exterior): helio y neón o neón y argón. Explique su razonamiento.
- 6.95 La configuración electrónica dada en el ejercicio 6.63(c) es una de tantos ejemplos del "robo" de un electrón  $s$  para llenar o llenar a medias una subcapa  $d$ . [Como se ve en el vídeo Configuraciones electrónicas (Electron configurations, eCapítulo 6.7), las subcapas llenas o llenas a la mitad confieren una estabilidad especial.] (a) Utilizando la actividad Configuración electrónica (Electron configurations, eCapítulo 6.8), identifique al menos otros tres ejemplos de esto. (b) ¿Hay casos en que ambos electrones  $s$  sean robados para llenar una subcapa  $d$ ? Si los hay, indique el o los elementos. (c) ¿Por qué no se observa este fenómeno en los elementos del bloque  $p$ ? Es decir, ¿por qué la configuración electrónica del cloro es  $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$  y no  $[\text{Ne}]3s^1 3p^6$ ?

# Capítulo 7

## Propiedades periódicas de los elementos

Arrecife coralino en el mar Rojo, Egipto. Los corales se componen principalmente de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ . Absorben y liberan dióxido de carbono gaseoso y regulan la cantidad de  $\text{CO}_2$  disuelto en los océanos.



- 7.1 Desarrollo de la tabla periódica
- 7.2 Carga nuclear efectiva
- 7.3 Tamaño de los átomos y de los iones
- 7.4 Energía de ionización
- 7.5 Afinidades electrónicas
- 7.6 Metales, no metales y metaloides
- 7.7 Tendencias de grupo de los metales activos
- 7.8 Tendencias de grupo de no metales selectos

**LA TABLA PERIÓDICA** es la herramienta más importante que usan los químicos para organizar y recordar datos químicos. Como vimos en el capítulo 6, la tabla periódica surge de los patrones periódicos de las configuraciones electrónicas de los elementos. Los elementos de la misma columna contienen el mismo número de electrones en sus orbitales de capa externa, u **orbitales de valencia**. Por ejemplo, O ( $[\text{He}]2s^2p^4$ ) y S ( $[\text{Ne}]3s^23p^4$ ) son miembros del grupo 6A; la similitud en la ocupación de sus orbitales *s* y *p* de valencia da lugar a similitudes en sus propiedades.

Si comparamos el O y el S, empero, es evidente que también exhiben diferencias (Figura 7.1 ►). Una de las principales diferencias entre los dos elementos es evidente en sus configuraciones electrónicas: los electrones más exteriores del O están en la segunda capa, mientras que los del S están en la tercera. Veremos que las configuraciones electrónicas nos ayudan a explicar tanto diferencias como similitudes en las propiedades de los elementos.

En este capítulo, exploraremos la forma en que las propiedades de los elementos cambian conforme nos movemos hacia la derecha en una fila o hacia abajo en una columna de la tabla periódica. En muchos casos, las tendencias dentro de una fila o columna forman patrones que nos permiten predecir las propiedades químicas y físicas.



### ► Lo que veremos ◀

- Nuestra explicación comienza con una breve historia de la tabla periódica.
- Veremos que muchas propiedades de los átomos dependen tanto de la atracción neta entre el núcleo y los electrones exteriores (debida a la *carga nuclear efectiva*) como de la distancia media entre esos electrones y el núcleo.
- Examinaremos las tendencias periódicas de tres propiedades clave de los átomos: *tamaño atómico*, *energía de ionización* (la energía requerida para quitar electrones) y *afinidad electrónica* (la energía asociada a la adición de electrones).
- Como parte de estas explicaciones, examinaremos también el tamaño de los iones y sus configuraciones electrónicas.
- El *carácter metálico* de un elemento se manifiesta en su tendencia para formar cationes y en la basicidad de su óxido metálico.
- Examinaremos algunas diferencias en las propiedades físicas y químicas de los metales y de los no metales.
- Por último, veremos algunas tendencias periódicas en la química de los metales activos (grupos 1A y 2A) y de varios no metales (hidrógeno y los grupos 6A a 8A).



▲ **Figura 7.1** El oxígeno y el azufre son elementos del grupo 6A y, como tales, tienen muchas similitudes químicas. Sin embargo, estos elementos tienen también muchas diferencias, como las formas que adoptan como elementos a temperatura ambiente. El oxígeno consiste en moléculas de  $O_2$  que aparecen como un gas incoloro (el cual se muestra aquí encerrado en un recipiente de vidrio). En contraste, el azufre consiste en moléculas de  $S_8$  que forman un sólido amarillo.

## 7.1 Desarrollo de la tabla periódica

El descubrimiento de nuevos elementos químicos ha sido un proceso continuo desde tiempos antiguos (Figura 7.2 ▼). Ciertos elementos, como el oro, aparecen en la naturaleza en forma elemental y por ello se descubrieron hace miles de años. En contraste, algunos elementos son radiactivos e intrínsecamente inestables. Sólo sabemos de ellos gracias a los avances tecnológicos del siglo XX.

La mayor parte de los elementos, aunque estables, se encuentran dispersos ampliamente en la naturaleza y en numerosos compuestos. Por ello, durante siglos, los científicos no se dieron cuenta de su existencia. A principios del siglo XIX, los avances en la química hicieron más fácil aislar los elementos de sus compuestos. En consecuencia, el número de elementos conocidos se duplicó de 31 en 1800 a 63 hacia 1865.

Al aumentar el número de elementos conocidos, los científicos comenzaron a investigar la posibilidad de clasificarlos de acuerdo con su utilidad. En 1869, Dmitri Mendeleev en Rusia y Lothar Meyer en Alemania publicaron esquemas de clasificación casi idénticos. Ambos científicos señalaron que las propiedades químicas y físicas similares ocurren periódicamente, si los elementos se acomodan en orden de peso atómico creciente. Los científicos de la época no tenían conocimiento de los números atómicos, pero los pesos atómicos generalmente aumentan al incrementarse el número atómico, así que tanto Mendeleev como Meyer acomodaron fortuitamente los elementos en la secuencia correcta. Las tablas de los elementos propuestas por Mendeleev y Meyer fueron las precursoras de la moderna tabla periódica.

Aunque Mendeleev y Meyer llegaron, en lo esencial, a la misma conclusión acerca de la periodicidad de las propiedades de los elementos, se le da el crédito a Mendeleev, porque promovió sus ideas de forma mucho más vigorosa y estimuló gran cantidad de trabajos nuevos en química. Su insistencia en que los elementos con características similares se colocaran en las mismas familias le obligó a dejar varios espacios en blanco en su tabla. Por ejemplo, tanto el galio (Ga) como el germanio (Ge) eran desconocidos en esa época. Mendeleev predijo audazmente su existencia y sus propiedades, refiriéndose a ellos como eka-aluminio y eka-silicio, por los elementos abajo de los cuales aparecen en la tabla periódica. Cuando se descubrieron estos elementos, se constató que sus propiedades eran muy parecidas a las que había predicho Mendeleev, como se ilustra en la tabla 7.1 ►.

En 1913, dos años después de que Rutherford propusiera el modelo nuclear del átomo, un físico inglés llamado Henry Moseley (1887-1915) desarrolló el concepto de

► **Figura 7.2** Tabla periódica en la que se indican las fechas de descubrimiento de los elementos.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

■	Tiempos antiguos	■	1735–1843	■	1894–1918		
■	Edad Media–1700	■	1843–1886	■	1923–1961	■	1965–



Ejercicios con el CD-ROM  
Tabla periódica  
(Periodic Table)

**TABLA 7.1** Comparación de las propiedades del eka-silicio predichas por Mendeleev y las propiedades observadas del germanio

Propiedad	Predicciones de Mendeleev para el eka-silicio (hechas en 1871)	Propiedades observadas del germanio (descubierto en 1886)
Peso atómico	72	72.59
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	5.5	5.35
Calor específico (J/g-K)	0.305	0.309
Punto de fusión (°C)	Alto	947
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo
Fórmula del óxido	XO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
Densidad del óxido (g/cm <sup>3</sup> )	4.7	4.70
Fórmula del cloruro	XCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
Punto de ebullición del cloruro (°C)	Un poco menor que 100	84

números atómicos. Moseley determinó las frecuencias de los rayos X emitidos cuando diferentes elementos son bombardeados con electrones de alta energía, y observó que cada elemento produce rayos X con una frecuencia característica; además, constató que la frecuencia generalmente crecía al aumentar la masa atómica. Moseley ordenó las frecuencias de rayos X asignándoles un número entero único, llamado *número atómico*, a cada elemento. Moseley identificó correctamente el número atómico como el número de protones en el núcleo del átomo y como al número de electrones que hay en él. ∞ (Sección 2.3)

El concepto de número atómico aclaró algunos problemas de la versión inicial de la tabla periódica, que se basaba en los pesos atómicos. Por ejemplo, el peso atómico del Ar (número atómico 18;  $Z = 18$ ) es mayor que el del K (número atómico 19;  $Z = 19$ ). Sin embargo, cuando los elementos se ordenan de menor a mayor número atómico, en lugar de peso atómico creciente, el Ar y el K aparecen en sus lugares correctos de la tabla. Los estudios de Moseley también permitieron identificar “huecos” en la tabla periódica, que dieron pie al descubrimiento de nuevos elementos.

## 7.2 Carga nuclear efectiva

Para entender las propiedades de los átomos, debemos conocer no sólo las configuraciones electrónicas, sino también la fuerza de la atracción entre los electrones exteriores y el núcleo. La ley de la atracción de Coulomb indica que la fuerza de la interacción entre dos cargas eléctricas depende de la magnitud de las cargas y de la distancia entre ellas. ∞ (Sección 2.3) Por tanto, la fuerza de atracción entre un electrón y el núcleo depende de la magnitud de la carga nuclear neta que actúa sobre el electrón y de la distancia media entre el núcleo y el electrón. La fuerza de atracción se incrementa al aumentar la carga nuclear, y disminuye a medida que el electrón se aleja del núcleo.

En un átomo con muchos electrones, cada electrón es simultáneamente atraído hacia el núcleo y repelido por los otros electrones. En general, hay tantas repulsiones electrón-electrón que es imposible analizar la situación con exactitud. Lo que sí podemos hacer es estimar la energía de cada electrón considerando su interacción con el entorno *promedio* creado por el núcleo y los demás electrones del átomo. Esto nos permite tratar a cada electrón individualmente, como si se estuviera moviendo en el campo eléctrico creado por el núcleo y la densidad electrónica circundante de los otros electrones. Este campo eléctrico equivale al generado por una carga situada en el núcleo, llamada **carga nuclear efectiva**. La carga nuclear efectiva,  $Z_{ef}$ , que actúa



sobre un electrón es igual al número de protones del núcleo,  $Z$ , menos el promedio de electrones,  $S$ , que hay entre el núcleo y el electrón en cuestión:

$$Z_{ef} = Z - S \quad [7.1]$$

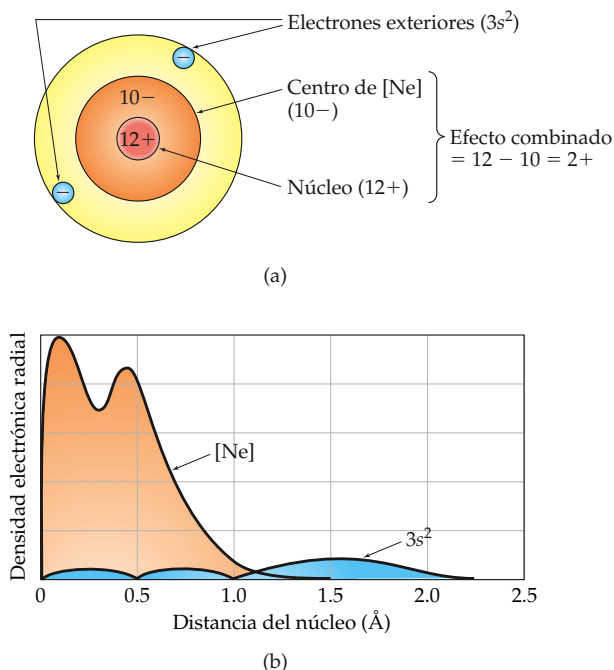
Dado que  $S$  representa un promedio, no tiene que ser entero.

Muchas de las propiedades de los átomos dependen de la carga nuclear efectiva que experimentan sus electrones exteriores (o de valencia). Toda densidad electrónica entre el núcleo y un electrón exterior reduce la carga nuclear efectiva que actúa sobre ese electrón. Decimos que la densidad electrónica debida a los electrones internos *escuda* a los electrones exteriores de la carga cabal del núcleo. Dado que los electrones internos están situados principalmente entre el núcleo y los electrones externos, son muy eficientes para escudar a estos últimos. En cambio, los electrones que están en la misma capa casi no se escudan mutuamente del núcleo. Por ello, *la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones exteriores depende primordialmente de la diferencia entre la carga del núcleo y la carga de los electrones internos*.

Podemos estimar de forma burda la carga nuclear efectiva empleando la carga nuclear y el número de electrones internos. El magnesio (número atómico 12), por ejemplo, tiene una configuración electrónica de  $[\text{Ne}]3s^2$ . La carga nuclear del átomo es  $12+$ , y el centro interno del Ne consta de 10 electrones. Por tanto, de forma muy aproximada, cabría esperar que cada electrón de la capa exterior experimente una carga nuclear efectiva de  $12 - 10 = 2+$ , como se muestra de forma simplificada en la figura 7.3(a) ▼. Sin embargo, este cálculo subestima la carga nuclear efectiva porque los electrones exteriores de un átomo tienen cierta probabilidad de estar dentro del centro, como se muestra en la figura 7.3(b). Efectivamente, cálculos más detallados indican que la carga nuclear efectiva que actúa sobre los electrones exteriores de Mg es en realidad  $3.3+$ .

La carga nuclear efectiva experimentada por los electrones exteriores aumenta a medida que pasamos de un elemento al siguiente a lo largo de cualquier fila (período) de la tabla periódica. Aunque el número de electrones internos no cambia cuando avanzamos por un período, la carga nuclear real sí aumenta. Los electrones de capa exterior que se añaden para equilibrar la carga nuclear creciente se escudan

► **Figura 7.3** (a) La carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia del magnesio depende principalmente de la carga  $12+$  del núcleo y de la carga  $10-$  del centro de neón. Si el centro fuera absolutamente eficaz para escudar del núcleo a los electrones de valencia, cada electrón de valencia experimentaría una carga nuclear efectiva de  $2+$ . (b) Los electrones  $3s$  tienen cierta probabilidad de estar dentro del centro del Ne. Como consecuencia de esta "penetración", el centro no es totalmente eficaz para escudar del núcleo a los electrones  $3s$ . Por ello, la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones  $3s$  es mayor que  $2+$ .



mutuamente de manera poco eficaz. Por tanto, la carga nuclear efectiva aumenta continuamente. Por ejemplo, los electrones internos  $1s^2$  del litio ( $1s^2 2s^1$ ) escudan al electrón exterior  $2s$  de la carga  $3+$  del núcleo de forma muy eficaz. Por ello, el electrón exterior experimenta una carga nuclear efectiva de aproximadamente  $3 - 2 = 1+$ . En el caso del berilio ( $1s^2 2s^2$ ), la carga nuclear efectiva que cada electrón exterior experimenta es mayor; en este caso, los electrones internos  $1s^2$  están escudando un núcleo  $4+$ , y cada electrón  $2s$  sólo escuda parcialmente del núcleo al otro. Por ello, la carga nuclear efectiva que cada electrón experimenta es de aproximadamente  $4 - 2 = 2+$ .

Al bajar por una familia, la carga nuclear efectiva que los electrones de capa exterior experimentan cambian mucho menos que a lo ancho de un periodo. Por ejemplo, cabría esperar que la carga nuclear efectiva para los electrones exteriores del litio y el sodio sea casi la misma, aproximadamente  $3 - 2 = 1+$  para el litio y  $11 - 10 = 1+$  para el sodio. Sin embargo, la realidad es que la carga nuclear efectiva aumenta un poco al bajar por una familia porque las nubes de electrones internas no pueden escudar tan bien de la carga nuclear a los electrones exteriores. No obstante, el ligero cambio en la carga nuclear efectiva que se observa al bajar por una familia es de menor importancia que el aumento que se da a lo ancho de un periodo.

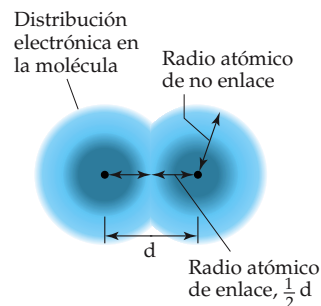
## 7.3 Tamaño de los átomos y de los iones

Una de las propiedades importantes de un átomo o ion es su tamaño. A menudo pensamos en los átomos y los iones como objetos esféricos duros. Sin embargo, según el modelo de la mecánica cuántica, los átomos y los iones no tienen fronteras bien definidas en las que la distribución electrónica se vuelve cero.  $\infty$  (Sección 6.5) Los bordes de los átomos y los iones son un tanto “borrosos”. No obstante, hay varias formas de definir el tamaño de un átomo con base en las distancias entre los átomos en diversas situaciones.

Imaginemos un conjunto de átomos de argón en la fase gaseosa. Cuando los átomos chocan entre sí durante sus movimientos, rebotan de forma parecida a bolas de billar. Esto se debe a que las nubes de electrones de los átomos que chocan no pueden penetrar mucho una en la otra. Las distancias más pequeñas que separan a los núcleos durante tales choques determinan los *radios aparentes* de los átomos de argón. Podríamos llamar a ese radio el *radio de no enlace* de un átomo.

Cuando dos átomos están unidos químicamente, como en la molécula de  $\text{Cl}_2$ , existe una interacción atractiva entre los dos átomos que da lugar a un enlace químico. Examinaremos la naturaleza de tales enlaces en el capítulo 8. Por ahora, sólo necesitamos entender que esta interacción atractiva junta a los dos átomos más de lo que se juntarían en un choque sin enlace. Podemos definir un radio atómico con base en las distancias que separan a los núcleos de los átomos cuando están unidos químicamente. Esa distancia, llamada **radio atómico de enlace**, es más corta que el radio de no enlace, como se ilustra en la figura 7.4  $\blacktriangleright$ . Los modelos de espacio ocupado, como los de la figura 1.1 o la figura 2.20, usan los radios de no enlace (también llamados *radios de van der Waals*) para determinar los tamaños de los átomos. Los radios atómicos de enlace (también llamados *radios covalentes*) se usan para determinar las distancias entre sus centros.

Los científicos han desarrollado diversos medios para medir las distancias que separan a los núcleos en las moléculas. Con base en observaciones de esas distancias en muchas moléculas, es posible asignar a cada elemento un radio atómico de enlace. Por ejemplo, en la molécula de  $\text{I}_2$ , la distancia que separa los núcleos de yodo es de  $2.66 \text{ \AA}$ .\* Con base en esto, definimos el radio atómico de enlace del yodo como  $1.33 \text{ \AA}$ . De forma análoga, la distancia que separa dos núcleos adyacentes de carbono en el diamante, que es una red sólida tridimensional, es de  $1.54 \text{ \AA}$ ; por tanto, se asigna

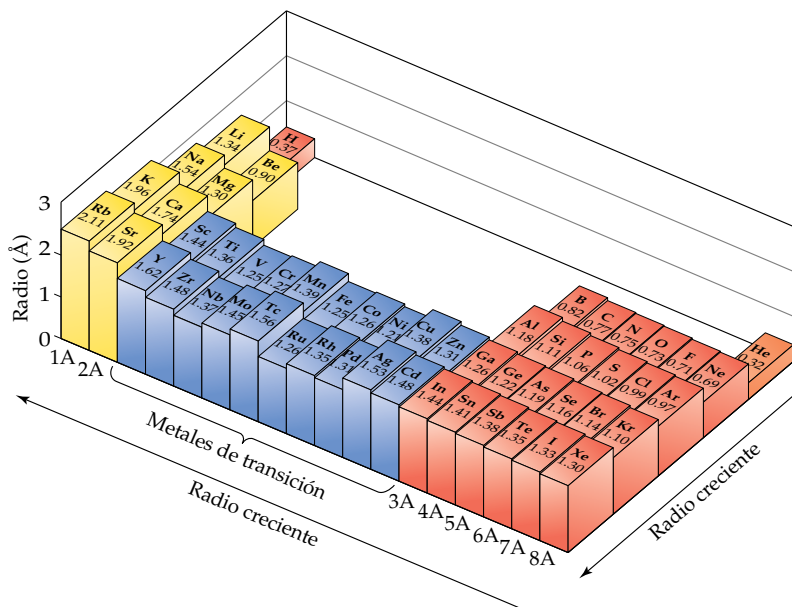


$\blacktriangle$  **Figura 7.4** Ilustración de la distinción entre radio atómico de no enlace y de enlace. Los valores de los radios atómicos de enlace se obtienen de mediciones de distancias interatómicas en compuestos químicos.

\* Recuerde: el angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) es una unidad métrica conveniente para las mediciones de longitud atómicas. El angstrom *no* es una unidad SI. La unidad SI de uso más común para tales mediciones es el picómetro ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ;  $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$ ).



► **Figura 7.5** Radios atómicos de enlace de los primeros 54 elementos de la tabla periódica. La altura de la barra para cada elemento es proporcional a su radio, lo que produce un “mapa de relieve” de los radios.

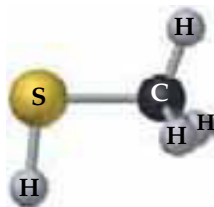


el valor de 0.77 Å al radio atómico de enlace del carbono. Los radios de otros elementos se pueden definir de manera similar (Figura 7.5 ▲). (En el caso del helio y el neón, es preciso estimar los radios de enlace, porque no se conocen combinaciones químicas de esos elementos.)

Los radios atómicos nos permiten estimar las longitudes de enlace entre los diferentes elementos en las moléculas. Por ejemplo, la longitud del enlace Cl—Cl en el Cl<sub>2</sub> es de 1.99 Å, por lo que se asigna un radio de 0.99 Å al Cl. En el compuesto CCl<sub>4</sub>, la longitud del enlace C—Cl es de 1.77 Å, muy cercana a la suma (0.77 Å + 0.99 Å) de los radios atómicos del C y el Cl.

#### EJERCICIO TIPO 7.1

El gas natural empleado en los hogares para calefacción y para cocinar es inodoro. En vista de que las fugas de gas natural representan un peligro de explosión o de asfixia, se agregan diversas sustancias olorosas al gas que permiten detectar las fugas. Una de dichas sustancias es el metil mercaptano, CH<sub>3</sub>SH, cuya estructura se muestra al margen. Utilice la figura 7.5 para predecir las longitudes de los enlaces C—S, C—H y S—H en esta molécula.



#### Solución

**Análisis y estrategia:** Nos dan tres enlaces específicos y la lista de radios atómicos. Supondremos que las longitudes de enlace son la suma de los radios de los átomos en cuestión.

**Resolución:** Con base en los radios para C, S y H de la figura 7.5, predecimos

$$\begin{aligned} \text{Longitud de enlaces C—S} &= \text{radio de C} + \text{radio de S} \\ &= 0.77 \text{ \AA} + 1.02 \text{ \AA} = 1.79 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\text{Longitud del enlace C—H} = 0.77 \text{ \AA} + 0.37 \text{ \AA} = 1.14 \text{ \AA}$$

$$\text{Longitud del enlace S—H} = 1.02 \text{ \AA} + 0.37 \text{ \AA} = 1.39 \text{ \AA}$$

**Comprobación:** Las longitudes de enlace determinadas experimentalmente en el metil mercaptano son C—S = 1.82 Å, C—H = 1.10 Å y S—H = 1.33 Å. (En general, las longitudes de los enlaces en los que interviene hidrógeno muestran mayores desviaciones respecto a los valores predichos por la suma de los radios atómicos, que en el caso de enlaces en los que participan átomos más grandes.)

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Utilizando la figura 7.5, prediga qué será mayor, la longitud del enlace P—Br en  $\text{PBr}_3$  o la longitud del enlace As—Cl en  $\text{AsCl}_3$ .

**Respuesta:** La longitud del enlace P—Br

**Tendencias periódicas en los radios atómicos**

Si examinamos el “mapa de relieve” de los radios atómicos que se muestra en la figura 7.5, observaremos dos tendencias interesantes en los datos:

1. Dentro de cada columna (grupo), el radio atómico tiende a aumentar conforme bajamos por la columna. Esta tendencia es resultado primordialmente del aumento en el número cuántico principal ( $n$ ) de los electrones externos. Al bajar por un grupo, los electrones externos pasan más tiempo lejos del núcleo, lo que hace que aumente el tamaño del átomo.
2. Dentro de cada fila (periodo), el radio atómico tiende a disminuir conforme nos movemos de izquierda a derecha. El principal factor que influye en esta tendencia es el aumento en la carga nuclear efectiva ( $Z_{\text{ef}}$ ) al avanzar por una fila. Al aumentar, la carga nuclear efectiva atrae a los electrones, incluidos los exteriores, más cerca del núcleo, y esto hace que disminuya el radio.



Ejercicios con el CD-ROM  
Tendencias periódicas: radios atómicos  
(Periodic Trends: Atomic Radii)

**EJERCICIO TIPO 7.2**

Consultando la tabla periódica, acomode (hasta donde sea factible) los átomos siguientes en orden de tamaño creciente:  $^{15}\text{P}$ ,  $^{16}\text{S}$ ,  $^{33}\text{As}$ ,  $^{34}\text{Se}$ . (Hemos dado los números atómicos de los elementos para que sea más fácil encontrarlos en la tabla periódica.)

**Solución**

**Análisis y Estrategia:** Nos dan los símbolos químicos de cuatro elementos. Podemos usar sus posiciones relativas en la tabla periódica y las dos tendencias que acabamos de señalar para predecir el orden relativo de sus radios atómicos.

**Resolución:** Observamos que el P y el S están en la misma fila de la tabla periódica, con el S a la derecha del P. Por tanto, esperamos que el radio del S sea menor que el del P (los radios disminuyen conforme nos movemos de izquierda a derecha). Por lo mismo, esperamos que el radio del Se sea menor que el del As. También tomamos nota de que el As está directamente abajo del P y que Se está directamente abajo del S. Por tanto, cabe esperar que el radio del As sea mayor que el del P y que el radio del Se sea mayor que el del S (los radios aumentan conforme bajamos). A partir de estas observaciones, podemos concluir que los radios siguen las relaciones  $\text{S} < \text{P}$ ,  $\text{P} < \text{As}$ ,  $\text{S} < \text{Se}$  y  $\text{Se} < \text{As}$ . Entonces, podemos concluir que el S tiene el radio más pequeño de los cuatro elementos y que el As tiene el radio más grande.

Utilizando estas dos tendencias generales, no podemos determinar si el P es más grande que el Se o al revés; para ir del P al Se en la tabla periódica debemos bajar (el radio tiende a aumentar) y movernos a la derecha (el radio tiende a disminuir). En la figura 7.5 vemos que el radio del Se (1.17 Å) es mayor que el del P (1.10 Å). Si examinamos detenidamente la figura 7.5, descubriremos que, para los elementos representativos, el aumento en el radio al bajar por una columna suele ser el efecto más importante. Sin embargo, hay excepciones.

**Comprobación:** En la figura 7.5 vemos que  $\text{S} (1.02 \text{ \AA}) < \text{P} (1.10 \text{ \AA}) < \text{Se} (1.17 \text{ \AA}) < \text{As} (1.19 \text{ \AA})$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

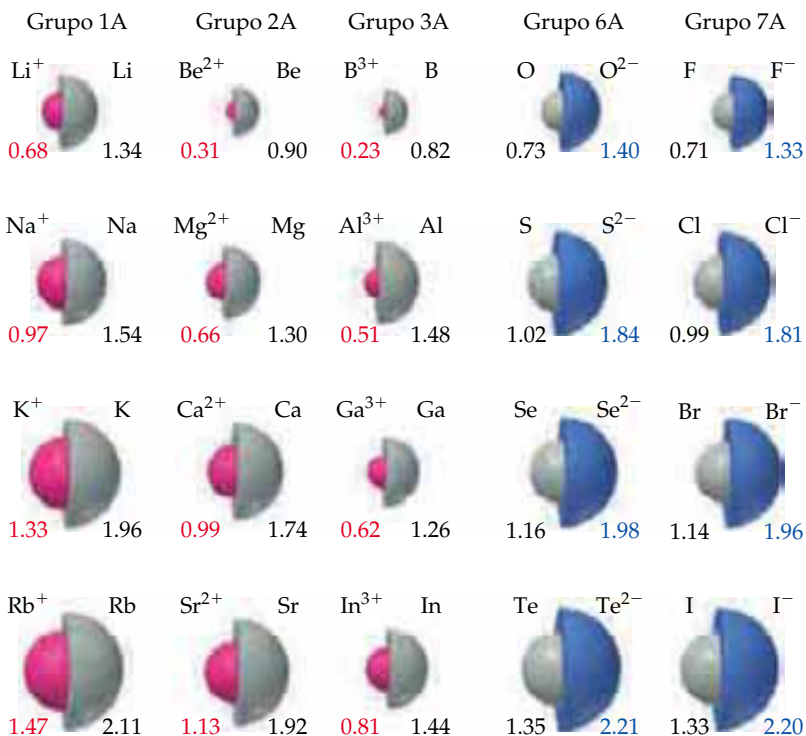
Ordene los átomos siguientes de menor a mayor radio atómico: Na, Be, Mg.

**Respuesta:**  $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Na}$

**Tendencias en los tamaños de los iones**

Los tamaños de los iones se basan en las distancias entre iones en los compuestos iónicos. Al igual que el tamaño de un átomo, el tamaño de un ion depende de su carga nuclear, del número de electrones que posee y de los orbitales en los que residen los electrones de capa externa. La formación de un catión desocupa los orbitales más extendidos en el espacio y también reduce las repulsiones electrón-electrón totales. El resultado es que *los cationes son más pequeños que sus átomos progenitores*, como se

► **Figura 7.6** Comparaciones de los radios, en Å, de átomos neutros e iones de varios grupos de elementos representativos. Los átomos neutros aparecen en gris, los cationes en rojo y los aniones en azul.



ilustra en la figura 7.6 ▲. Lo contrario sucede con los iones negativos (aniones). Cuando se añaden electrones a un átomo neutro para formar un anión, el aumento en las repulsiones electrón-electrón hace que los electrones se extiendan más en el espacio. Por tanto, los aniones son más grandes que sus átomos progenitores.

En iones de la misma carga, el tamaño aumenta al bajar por un grupo de la tabla periódica. Esta tendencia también se observa en la figura 7.6. Al aumentar el número cuántico principal del orbital ocupado más exterior de un ion, aumenta el tamaño del ion.

#### EJERCICIO TIPO 7.3

Ordene los átomos y los iones siguientes de mayor a menor tamaño: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Ca.

**Solución** Los cationes son más pequeños que su átomo progenitor, así que el Ca<sup>2+</sup> es más pequeño que el átomo del Ca. Puesto que el Ca está abajo del Mg en el grupo 2A de la tabla periódica, el Ca<sup>2+</sup> es más grande que el Mg<sup>2+</sup>. Por tanto, Ca > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuál de los átomos e iones siguientes es el más grande: S<sup>2-</sup>, S, O<sup>2-</sup>?

**Respuesta:** S<sup>2-</sup>

El efecto de una variación en la carga nuclear, sobre los radios iónicos, se aprecia en una **serie isoelectrónica** de iones. El término *isoelectrónica* implica que los iones poseen el mismo número de electrones. Por ejemplo, todos los iones de la serie O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> tienen 10 electrones. En esta serie, la carga nuclear aumenta continuamente en el orden que se da. (Recuerde que la carga del núcleo de un átomo o un ion monoatómico está dada por el número atómico del elemento.) Puesto que el número de electrones es constante, el radio del ion disminuye al



## Química y vida El tamaño de los iones es importante

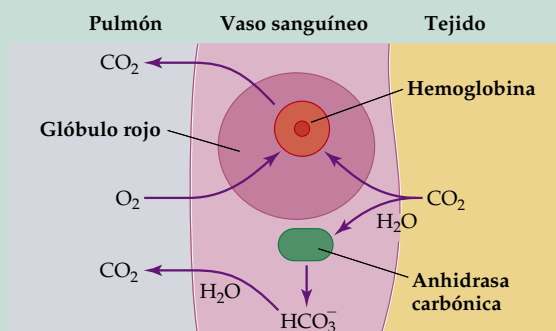
El tamaño iónico desempeña un papel preponderante en la determinación de las propiedades de los iones en disolución. Por ejemplo, una diferencia pequeña en el tamaño iónico suele bastar para que un ion de un metal tenga importancia biológica y otro no. Como ilustración, examinaremos una parte de la bioquímica del ion zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), comparándola con la del ion cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ).

En el recuadro “Química y vida” de la Sección 2.7 vimos que necesitamos muy pequeñas cantidades de zinc en nuestra dieta. El zinc es un componente fundamental de varias enzimas, las proteínas que facilitan o regulan la velocidad de reacciones biológicas clave. Por ejemplo, una de las enzimas más importantes que contienen zinc es la *anhidrasa carbónica*. Esta enzima se encuentra en los glóbulos rojos de la sangre, y se encarga de facilitar la reacción entre el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el agua para formar el ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ):



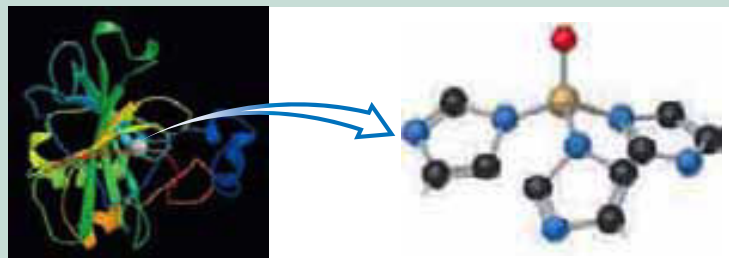
Tal vez al lector le extrañe que su organismo necesite una enzima para una reacción tan sencilla. Sin embargo, en ausencia de la anhidrasa carbónica, el  $\text{CO}_2$  producido en las células cuando están oxidando glucosa u otros combustibles durante el ejercicio vigoroso se eliminaría con demasiada lentitud. Cerca del 20% del  $\text{CO}_2$  producido por el metabolismo celular se une a la hemoglobina y es transportado hasta los pulmones donde se le expulsa. Aproximadamente el 70% del  $\text{CO}_2$  producido se convierte en ion bicarbonato por la acción de la anhidrasa carbónica. Una vez convertido el  $\text{CO}_2$  en ion bicarbonato, se difunde hacia el plasma sanguíneo y es transportado hasta los pulmones donde tiene lugar la reacción inversa de la ecuación 7.2. Estos procesos se ilustran en la figura 7.7 ▶. En ausencia del zinc, la anhidrasa carbónica carece de actividad; el resultado sería un desequilibrio grave en la cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en la sangre.

El zinc también está presente en varias otras enzimas, algunas de las cuales están en el hígado y los riñones. Obviamente, se trata de un elemento indispensable. En contraste, el cadmio, vecino del zinc en el grupo 2B, es extremadamente tóxico para el ser humano. ¿Por qué son tan distintos los dos elementos? Ambos se dan como iones  $2+$ ,



▲ **Figura 7.7** Ilustración del flujo de  $\text{CO}_2$  de los tejidos a los vasos sanguíneos y finalmente a los pulmones. Cerca de 20% del  $\text{CO}_2$  se une a la hemoglobina y se libera en los pulmones. Cerca del 70% se convierte, por la acción de la anhidrasa carbónica, en el ion  $\text{HCO}_3^-$ , que permanece en el plasma sanguíneo hasta que la reacción inversa libera  $\text{CO}_2$  en los pulmones. Otro poco de  $\text{CO}_2$  se disuelve simplemente en el plasma y se libera en los pulmones.

pero el  $\text{Zn}^{2+}$  es más pequeño que el  $\text{Cd}^{2+}$ . El radio del  $\text{Zn}^{2+}$  es de 0.74 Å, y el del  $\text{Cd}^{2+}$ , 0.95 Å. ¿Esta diferencia podría ser la causa de que tengan propiedades biológicas diametralmente opuestas? La respuesta es que, si bien el tamaño no es el único factor, sí es muy importante. En la anhidrasa carbónica, el ion  $\text{Zn}^{2+}$  está unido electrostáticamente a varios átomos de la proteína, como se aprecia en la figura 7.8 ▼. Resulta que el  $\text{Cd}^{2+}$  se une a este mismo lugar con más fuerza que el  $\text{Zn}^{2+}$ , de modo que lo desplaza. Sin embargo, cuando la enzima contiene  $\text{Cd}^{2+}$  en vez de  $\text{Zn}^{2+}$ , la reacción del  $\text{CO}_2$  con el agua no se facilita. Algo más grave es que el  $\text{Cd}^{2+}$  inhibe reacciones indispensables para el funcionamiento de los riñones. Además, el cadmio es un veneno acumulativo, así que la exposición crónica incluso a niveles muy bajos durante mucho tiempo produce envenenamiento.



◀ **Figura 7.8** La molécula de anhidrasa carbónica (izquierda) cataliza la reacción entre  $\text{CO}_2$  y agua para formar  $\text{HCO}_3^-$ . El listón representa el plegado de la cadena proteínica. El “sitio activo” de la enzima (derecha) es donde se efectúa la reacción. Se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad. La esfera roja representa el oxígeno de una molécula de agua que se une al zinc. Durante la reacción, el agua es sustituida por el  $\text{CO}_2$ . Los enlaces que salen de los anillos de cinco miembros unen el sitio activo al resto de la proteína.

umentar la carga nuclear, porque los electrones son atraídos más fuertemente hacia el núcleo:

← Carga nuclear creciente →				
$\text{O}^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
1.40 Å	1.33 Å	0.97 Å	0.66 Å	0.51 Å
← Radio iónico decreciente →				

Observe las posiciones de estos elementos en la tabla periódica y también sus números atómicos. Los aniones de los no metales están antes del gas noble Ne en la tabla.

Los cationes metálicos están después del Ne. El oxígeno, el ion más grande de esta serie isoelectrónica, tiene el número atómico más bajo, 8. El aluminio, el más pequeño de estos iones, tiene el número atómico más alto, 13.

#### EJERCICIO TIPO 7.4

Ordene los iones  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  de mayor a menor tamaño.

**Solución** Se trata de una serie isoelectrónica de iones, pues todos los iones tienen 18 electrones. En una serie así, el tamaño disminuye a medida que la carga nuclear (número atómico) del ion aumenta. Los números atómicos de los átomos son 16 (S), 17 (Cl), 19 (K) y 20 (Ca). Por tanto, el tamaño de los iones disminuye en el orden  $S^{2-} > Cl^- > K^+ > Ca^{2+}$ .

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuál de estos iones es el más grande,  $Rb^+$ ,  $Sr^{2+}$  o  $Y^{3+}$ ?

**Respuesta:**  $Rb^+$



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Ganancia y pérdida de electrones, Ionización, Energía, Tendencias periódicas: energía de ionización (Gain and Loss of Electrons, Ionization, Energy, Periodic Trends: Ionization Energy)



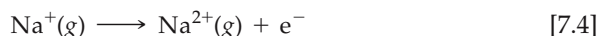
**Ejercicios con el CD-ROM**  
Energía de ionización (Ionization Energy)

## 7.4 Energía de ionización

La facilidad con que los electrones se pueden sacar de un átomo es un indicador importante del comportamiento químico del átomo. La **energía de ionización** de un átomo o un ion es la energía mínima necesaria para eliminar un electrón desde el estado basal del átomo o ion gaseoso aislado. La *primera energía de ionización*,  $I_1$ , es la energía requerida para quitar el primer electrón de un átomo neutro. Por ejemplo, la energía de la primera ionización del átomo de sodio es la energía necesaria para el proceso siguiente:



La *segunda energía de ionización*,  $I_2$ , es la energía requerida para quitar el segundo electrón, y así para la eliminación sucesiva de electrones adicionales. Por tanto,  $I_2$  para el átomo de sodio es la energía asociada al proceso:



Cuanto mayor es la energía de ionización, más difícil es quitar un electrón.

### Variaciones en las energías sucesivas de ionización

Las energías de ionización para los elementos del sodio al argón se muestran en la tabla 7.2 ▼. Adviértase que las energías de ionización de un elemento aumentan en magnitud conforme se eliminan electrones sucesivos:  $I_1 < I_2 < I_3$ , etc. Esta tendencia se debe a que, con cada eliminación sucesiva, se está quitando un electrón a un ion cada vez más positivo, lo que requiere más energía.

Una segunda característica importante de la tabla 7.2 es el marcado aumento en la energía de ionización que se observa cuando se elimina un electrón de capa interna. Por ejemplo, consideremos el silicio, cuya configuración electrónica es

**TABLA 7.2** Valores sucesivos de las energías de ionización,  $I$ , para los elementos del sodio al argón (kJ/mol)

Elemento	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$	$I_7$
Na	496	4560	(electrones internos)				
Mg	738	1450	7730				
Al	578	1820	2750	11,600			
Si	786	1580	3230	4360	16,100		
P	1012	1900	2910	4960	6270	22,200	
S	1000	2250	3360	4560	7010	8500	27,100
Cl	1251	2300	3820	5160	6540	9460	11,000
Ar	1521	2670	3930	5770	7240	8780	12,000

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , o sea,  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ . Las energías de ionización aumentan continuamente de 786 kJ/mol a 4360 kJ/mol para la pérdida de los cuatro electrones de las subcapas exteriores 3s y 3p. La eliminación del quinto electrón, que proviene de la subcapa 2p, requiere mucha más energía, 16,100 kJ/mol. El gran salto en energía se debe a que el electrón de capa interna 2p está mucho más cerca del núcleo y experimenta una carga nuclear efectiva mucho mayor que los electrones 3s y 3p de la capa de valencia.

Todos los elementos muestran un aumento importante en la energía de ionización cuando se eliminan electrones de su centro (Kernell) de gas noble. Esta observación apoya la idea de que sólo los electrones más exteriores, los que están más allá del centro de gas noble, intervienen en el compartimiento y transferencia de electrones que dan pie a los enlaces y reacciones químicos. Los electrones internos están unidos con demasiada fuerza al núcleo como para perderse del átomo o siquiera compartirse con otro átomo.

### EJERCICIO TIPO 7.5

En la tabla periódica de la derecha se indican tres elementos. Con base en su ubicación, prediga cuál tendrá la segunda energía de ionización más alta.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** La ubicación de los elementos en la tabla periódica nos permite predecir sus configuraciones electrónicas. Las energías de ionización más grandes implican eliminar electrones internos. Por tanto, deberemos ver si alguno de los elementos sólo tiene un electrón de capa exterior.

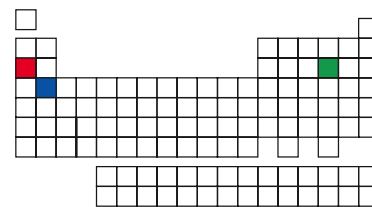
**Resolución:** El elemento del grupo 1A (Na), indicado por el cuadrado rojo, sólo tiene un electrón exterior. Por tanto, la segunda energía de ionización está asociada a la eliminación de un electrón interno. Los otros elementos indicados tienen dos o más electrones exteriores; por tanto, el Na es el que tiene la mayor energía de segunda ionización.

**Comprobación:** Si consultamos un manual de química, encontraremos los valores siguientes para las energías de segunda ionización ( $I_2$ ) de los respectivos elementos: Ca (1,145 kJ/mol) < S (2,251 kJ/mol) < Na (4562 kJ/mol).

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

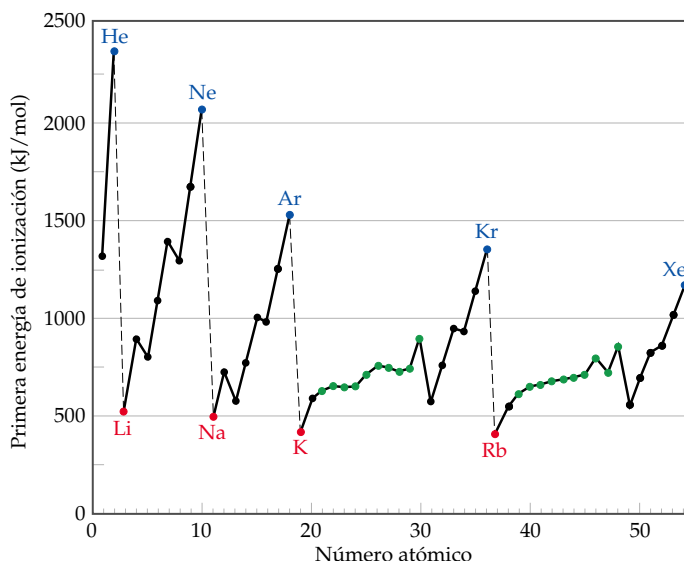
¿Qué es mayor, la tercera energía de ionización del Ca o la del S?

**Respuesta:** La del Ca, porque el tercer electrón es interno.



## Tendencias periódicas en las energías de ionización

Hemos visto que la energía de ionización de un elemento dado aumenta conforme eliminamos electrones sucesivos. ¿Qué tendencias observamos en las energías de ionización conforme nos movemos de un elemento a otro en la tabla periódica? En la figura 7.9 ▼



◀ **Figura 7.9** Primera energía de ionización vs. número atómico. Los puntos rojos marcan el inicio de un periodo (metales alcalinos), y los azules, el final de un periodo (gases nobles). Se utilizan puntos verdes para los metales de transición.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Primeras energías de ionización  
(First Ionization Energies)

se muestra una gráfica de  $I_1$  vs. número atómico para los primeros 54 elementos. Las tendencias importantes son:

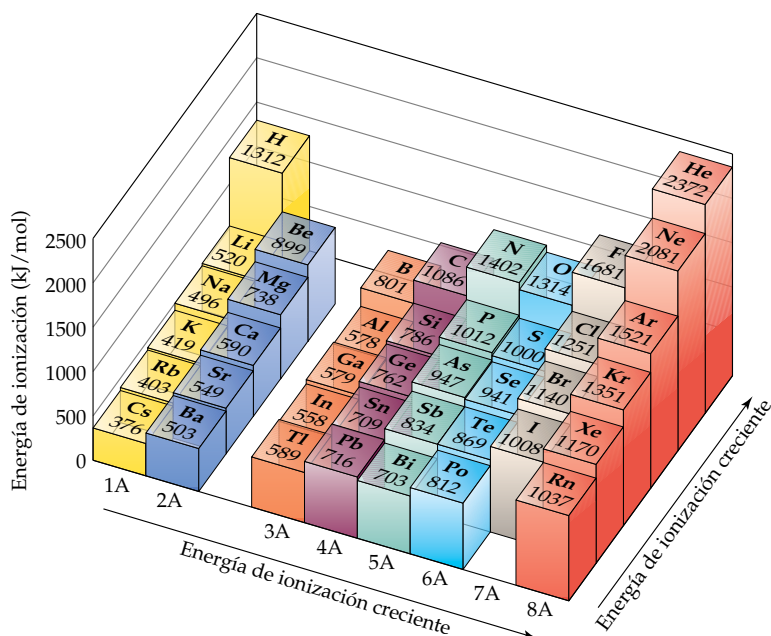
1. Dentro de cada fila,  $I_1$  generalmente aumenta al incrementarse el número atómico. Los metales alcalinos tienen la energía de ionización más baja de cada fila, y los gases nobles, la más alta. Hay pequeñas irregularidades en esta tendencia que veremos en breve.
2. Dentro de cada grupo, la energía de ionización generalmente disminuye al aumentar el número atómico. Por ejemplo, las energías de ionización de los gases nobles siguen el orden  $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$ .
3. Los elementos representativos muestran una gama más grande de valores de  $I_1$  que los metales de transición. En general, las energías de ionización de los elementos de transición aumentan lentamente de izquierda a derecha en un periodo. Los metales del bloque  $f$ , que no aparecen en la figura 7.9, también muestran variaciones muy pequeñas en los valores de  $I_1$ .

Las tendencias periódicas de las energías de la primera ionización de los elementos representativos se ilustran en la figura 7.10 ▼.

En general, los átomos más pequeños tienen energías de ionización más altas. Los mismos factores que influyen en el tamaño atómico también influyen en las energías de ionización. La energía requerida para eliminar un electrón de la capa exterior depende tanto de la carga nuclear efectiva como de la distancia media entre el electrón y el núcleo. Un aumento de la carga nuclear efectiva, o una disminución de la distancia al núcleo, aumentan la atracción entre el electrón y el núcleo. Al aumentar esta atracción, se hace más difícil quitar el electrón y por ende aumenta la energía de ionización. Al movernos hacia la derecha en un periodo, hay tanto un aumento en la carga nuclear efectiva como una disminución en el radio atómico, lo que hace que la energía de ionización aumente. En cambio, cuando bajamos por una columna, el radio atómico aumenta, mientras que la carga nuclear efectiva casi no cambia. Así, la atracción entre el núcleo y el electrón disminuye, y la energía de ionización disminuye también.

Las irregularidades dentro de una fila dada son un poco más sutiles pero no es difícil explicarlas. Por ejemplo, la disminución en la energía de ionización del berilio

► **Figura 7.10** Primera energía de ionización para los elementos representativos de los primeros seis periodos. La energía de ionización por lo regular aumenta de izquierda a derecha y disminuye de arriba hacia abajo. La energía de ionización del astato aún no se ha determinado.



([He]2s<sup>2</sup>) al boro ([He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>) se debe a que los electrones del orbital 2s lleno escudan de forma más eficaz a los electrones de la subcapa 2p que como se escudan mutuamente. Ésta es en esencia la misma razón por la que en los átomos de muchos electrones el orbital 2p tiene una energía más alta que el 2s (Figura 6.22). La disminución en la energía de ionización al pasar del nitrógeno ([He]2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>) al oxígeno ([He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>) se debe a la repulsión de los electrones apareados en la configuración p<sup>4</sup>. (Recuerde que, según la regla de Hund, cada electrón de la configuración p<sup>3</sup> reside en un orbital p distinto.)

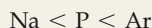
### EJERCICIO TIPO 7.6

Consultando la tabla periódica, ordene los átomos siguientes de menor a mayor energía de primera ionización: Ne, Na, P, Ar, K.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Nos dan los símbolos químicos de cinco elementos. Para ordenarlos de menor a mayor energía de primera ionización, necesitamos ubicarlos en la tabla periódica. Luego, utilizaremos sus posiciones relativas y las tendencias de las energías de primera ionización para predecir su orden.

**Resolución:** La energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en las filas, y disminuye de arriba hacia abajo en las columnas. Dado que el Na, el P y el Ar están en la misma fila de la tabla periódica, cabe esperar que  $I_1$  varíe en el orden



Puesto que el Ne está arriba del Ar en el grupo 8A, esperamos que exhiba una energía de primera ionización mayor:



De forma similar, el K es el metal alcalino que está directamente debajo del Na en el grupo 1A, por lo que esperamos que  $I_1$  para el K sea menor que para el Na:



A partir de estas observaciones, concluimos que las energías de ionización siguen el orden



**Comprobación:** Los valores que se muestran en la figura 7.10 confirman esta predicción.

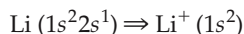
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con base en las tendencias estudiadas en esta sección, prediga cuál de los siguientes átomos —B, Al, C o Si— tiene la energía de primera ionización más baja y cuál tiene la energía de primera ionización más alta.

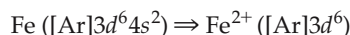
**Respuesta:** El Al tiene la más baja y el C tiene la más alta

## Configuraciones electrónicas de iones

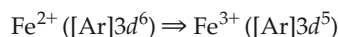
Cuando se quitan electrones a un átomo para formar un catión, siempre se quitan primero de los orbitales con el número cuántico principal disponible más alto,  $n$ . Por ejemplo, cuando se quita un electrón al átomo de litio (1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>), es el electrón 2s<sup>1</sup> el que se quita:



Asimismo, cuando se quitan dos electrones al Fe ([Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>), son los electrones 4s<sup>2</sup> los que se quitan:



Si se quita un electrón adicional para formar Fe<sup>3+</sup>, se quita de un orbital 3d, porque todos los orbitales con  $n = 4$  ya están vacíos:

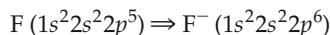


Podría parecer extraño que se quiten los electrones 4s antes que los electrones 3d para formar cationes de metales de transición, pues al escribir las configuraciones



electrónicas los electrones 4s se añadieron antes que los 3d. Sin embargo, cuando escribimos la configuración electrónica de un átomo, estamos siguiendo un proceso imaginario en el que avanzamos por la tabla periódica de un elemento a otro. Al hacerlo, no sólo estamos añadiendo un electrón, sino también un protón al núcleo, para cambiar la identidad del elemento. Cuando hablamos de ionización, no invertimos ese proceso porque sólo se quitan electrones, no protones.

Cuando se añaden electrones a un átomo para formar un anión, se colocan en el orbital vacío o parcialmente lleno que más bajo valor disponible de  $n$  tiene. Por ejemplo, cuando se añade un electrón a un átomo de flúor para formar el ion  $F^-$ , el electrón ocupa la única vacante que queda en la subcapa 2p:



### EJERCICIO TIPO 7.7

Escriba las configuraciones electrónicas de los iones (a)  $Ca^{2+}$ ; (b)  $Co^{3+}$ ; y (c)  $S^{2-}$ .

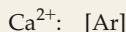
#### Solución

**Análisis y estrategia:** Nos piden escribir las configuraciones electrónicas de varios iones. Para hacerlo, primero escribimos la configuración electrónica del átomo progenitor. Luego, quitamos electrones para formar cationes o añadimos electrones para formar aniones. Los electrones se quitan primero de los orbitales con más alto valor de  $n$ , y se añaden a los orbitales vacíos o parcialmente llenos que más bajo valor de  $n$  tienen.

**Resolución:** (a) El calcio (número atómico 20) tiene la configuración electrónica:



Para formar un ion  $2+$ , es preciso quitar los dos electrones exteriores para dar un ion que es isoelectrónico con el Ar:



(b) El cobalto (número atómico 27) tiene la configuración electrónica



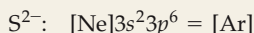
Para formar un ion  $3+$ , es preciso quitar tres electrones. Como vimos en el texto que precede a este ejercicio, se quitan los electrones 4s antes que los 3d. Por tanto, la configuración electrónica del ion  $Co^{3+}$  es



(c) El azufre (número atómico 16) tiene la configuración electrónica



Para formar un ion  $2-$ , es preciso añadir dos electrones. Hay espacio para otros dos electrones en los orbitales 3p. Por tanto, la configuración electrónica del ion  $S^{2-}$  es



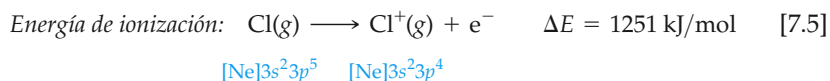
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la configuración electrónica de los iones (a)  $Ga^{3+}$ ; (b)  $Cr^{3+}$ ; y (c)  $Br^-$ .

**Respuestas:** (a)  $[Ar]3d^{10}$ ; (b)  $[Ar]3d^3$ ; (c)  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6 = [Kr]$

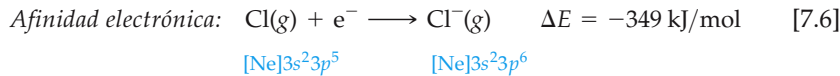
## 7.5 Afinidades electrónicas

La energía de ionización mide los cambios de energía asociados a la eliminación de electrones de un átomo para formar iones con carga positiva. Por ejemplo, la energía de primera ionización de  $Cl(g)$ , 1251 kJ/mol, es el cambio de energía asociado al siguiente proceso:



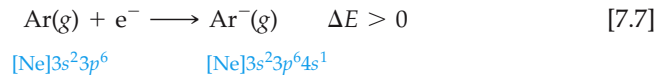
El valor positivo de la energía de ionización implica que se debe proporcionar energía al átomo para eliminar el electrón.

Por otro lado, la mayor parte de los átomos puede ganar electrones para formar iones con carga negativa. El cambio de energía que ocurre cuando se agrega un electrón a un átomo gaseoso se denomina **afinidad electrónica** porque mide la atracción, o *afinidad*, del átomo por el electrón añadido. En casi todos los casos, se libera energía cuando se agrega un electrón. Por ejemplo, la adición de un electrón a un átomo de cloro va acompañada por un cambio de energía de  $-349$  kJ/mol, donde el signo negativo indica que se libera energía durante el proceso. Por tanto, decimos que la afinidad electrónica de Cl es  $-349$  kJ/mol.\*




Es importante entender las diferencias entre la energía de ionización y la afinidad electrónica: la energía de ionización mide la facilidad con que un átomo *pierde* un electrón, mientras que la afinidad electrónica mide la facilidad con que un átomo *gana* un electrón.

Cuanto mayor sea la atracción entre un átomo dado y un electrón añadido, más negativa será la afinidad electrónica del átomo. Para algunos elementos, como los gases nobles, la afinidad electrónica tiene un valor positivo, lo que implica que el anión tiene más alta energía que el átomo y el electrón separados:



Puesto que  $\Delta E > 0$ , el ion  $\text{Ar}^-$  es inestable y no se forma.

En la figura 7.11  se muestran las afinidades electrónicas de los elementos representativos de las cinco primeras filas de la tabla periódica. En general, la afinidad electrónica se vuelve más negativa conforme avanzamos por cada fila hacia los halógenos. Los halógenos, a los que sólo les falta un electrón para tener una subcapa *p* llena, tienen las afinidades electrónicas más negativas. Al ganar un electrón, un átomo de halógeno forma un ion negativo estable que tiene la configuración de un gas noble (Ecuación 7.6). La adición de un electrón a un gas noble, en cambio, requeriría que el electrón residiera en una nueva subcapa de mayor energía (Ecuación 7.7). La ocupación de una subcapa de más alta energía no es favorable desde el punto de vista energético, así que la afinidad electrónica es muy positiva. Las afinidades electrónicas del Be y del Mg son positivas por la misma razón; el electrón adicional residiría en una subcapa *p* que antes estaba vacía y que tiene mayor energía.

\* Se utilizan dos convenciones de signos para la afinidad electrónica. En la mayor parte de los textos introductorios, incluido éste, se emplea la convención de signos de termodinámica: un signo negativo indica que la adición de un electrón es un proceso exotérmico, como en la afinidad electrónica dada para el cloro,  $-349$  kJ/mol. Históricamente, empero, la afinidad electrónica se ha definido como la energía liberada cuando se agrega un electrón a un átomo o ion gaseoso. Puesto que se *liberan* 349 kJ/mol cuando se agrega un electrón a  $\text{Cl}(\text{g})$ , la afinidad electrónica por esta convención es de  $+349$  kJ/mol.



Ejercicios con el CD-ROM  
Tendencias periódicas: afinidad electrónica  
(Periodic Trends: Electron Affinity)

H -73						He >0	
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A


◀ **Figura 7.11** Afinidades electrónicas en kJ/mol para los elementos representativos de los primeros cinco periodos de la tabla periódica. Cuanto más negativa es la afinidad electrónica, mayor es la atracción entre un átomo y un electrón. Una afinidad electrónica  $> 0$  indica que el ion negativo tiene mayor energía que el átomo y el electrón separados.

Las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 5A (N, P, As, Sb) también son interesantes. Dado que estos elementos tienen subcapas  $p$  llenas hasta la mitad, el electrón adicional se debe colocar en un orbital que ya está ocupado, lo que causa mayores repulsiones electrón-electrón. En consecuencia, estos elementos tienen afinidad electrónica positiva (N) o menos negativa que la de sus vecinos a la izquierda (P, As, Sb).

Las afinidades electrónicas no cambian mucho conforme bajamos en un grupo. Por ejemplo, consideremos las afinidades electrónicas de los halógenos (Figura 7.11). En el caso del F, el electrón adicional ocupa un orbital  $2p$ , en el del Cl, ocupa un orbital  $3p$ , en el del Br, ocupa un orbital  $4p$ , etcétera. Así, conforme avanzamos del F al I, la distancia media entre el electrón añadido y el núcleo aumenta continuamente, lo que hace que la atracción entre el núcleo y el electrón disminuya. Sin embargo, el orbital que contiene el electrón más externo está cada vez más disperso conforme avanzamos del F al I, lo que reduce las repulsiones electrón-electrón. Así, la menor atracción electrón-núcleo se compensa por la disminución en las repulsiones electrón-electrón.

## 7.6 Metales, no metales y metaloides

Los conceptos de radios atómicos, energías de ionización y afinidades electrónicas son propiedades de los átomos individuales. Por otro lado, con la excepción de los gases nobles, ningún elemento existe como átomos individuales en la naturaleza. Si queremos entender mejor las propiedades de los elementos también debemos examinar las tendencias periódicas en las propiedades de grandes conjuntos de átomos.

Los elementos se pueden agrupar a grandes rasgos en las categorías de metales, no metales y metaloides.  (Sección 2.5) Esta clasificación se muestra en la figura 7.12 ▼. Aproximadamente tres cuartas partes de los elementos son metales, y están situados en las porciones izquierda y media de la tabla. Los no metales se encuentran en la esquina superior derecha, y los metaloides están entre los metales y los no metales. Cabe señalar que el hidrógeno, que se encuentra en la esquina superior izquierda, es un no metal. Es por esta razón que separamos el hidrógeno del resto de los elementos del grupo 1A. En la tabla 7.3 ► se resumen algunas de las propiedades distintivas de los metales y los no metales.

En cuanto en mayor medida un elemento exhiba las propiedades físicas y químicas de los metales, mayor será su **carácter metálico**. De forma similar, podemos hablar del *carácter no metálico* de un elemento. Como se indica en la figura 7.12, el carácter

← Carácter metálico creciente

		1A																	8A
		1																	18
Carácter metálico creciente	1	2											13	14	15	16	17	18	
	H	He											B	C	N	O	F	Ne	
	3	4	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B							
	Li	Be						8	9	10			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	11	12	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112								
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											

Metales	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Metaloides	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
No metales														

▲ **Figura 7.12** Tabla periódica en la que se indican los metales, metaloides y no metales y las tendencias en el carácter metálico.

TABLA 7.3 Propiedades características de los metales y no metales

Metales	No metales
Tienen un lustre brillante; diversos colores, pero casi todos son plateados Los sólidos son maleables y dúctiles	No tienen lustre; diversos colores  Los sólidos suelen ser quebradizos; algunos duros y otros blandos
Buenos conductores del calor y la electricidad Casi todos los óxidos metálicos son sólidos iónicos con carácter básico Tienden a formar cationes en disolución acuosa	Malos conductores del calor y la electricidad La mayor parte de los óxidos no metálicos son sustancias moleculares que forman soluciones ácidas Tienden a formar aniones u oxianiones en disolución acuosa

metálico generalmente aumenta conforme bajamos por una columna de la tabla periódica y disminuye conforme avanzamos de izquierda a derecha en una fila. Examinemos ahora la estrecha relación que existe entre las configuraciones electrónicas y las propiedades de los metales, no metales y metaloides.

## Metales

La mayor parte de los elementos metálicos exhibe el lustre brillante que asociamos con los metales (Figura 7.13 ►). Los metales conducen el calor y la electricidad, son maleables (se pueden golpear para formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden estirar para formar alambre). Todos son sólidos a temperatura ambiente con excepción del mercurio (punto de fusión =  $-39^{\circ}\text{C}$ ), que es un líquido. Dos metales se funden a temperaturas un poco mayores que la ambiente: el cesio a  $28.4^{\circ}\text{C}$  y el galio a  $29.8^{\circ}\text{C}$ . En el otro extremo, muchos metales se funden a temperaturas muy altas. Por ejemplo, el cromo se funde a  $1900^{\circ}\text{C}$ .

Los metales tienden a tener energías de ionización bajas y por tanto tienden a formar iones positivos con relativa facilidad. Por tanto, los metales se oxidan (pierden electrones) cuando participan en reacciones químicas. Ya hablamos antes de la relativa facilidad de oxidación de los metales comunes (Sección 4.6). Como señalamos entonces, muchos metales se oxidan con diversas sustancias comunes, incluidos el  $\text{O}_2$  y los ácidos.

En la figura 7.14 ▼ se muestran las cargas de algunos iones comunes. Como apuntamos en la Sección 2.7, las cargas de los metales alcalinos siempre son  $1+$  y las de los metales alcalinotérreos siempre son  $2+$  en sus compuestos. En estos dos grupos, los electrones  $s$  exteriores se pierden con facilidad para producir una configuración electrónica de gas noble. Las cargas de los iones de los metales de transición no siguen un patrón obvio. Muchos iones de metales de transición tienen carga  $2+$ , pero también se observan  $1+$  y  $3+$ . Una de las características distintivas de los metales de transición es su capacidad para formar más de un ion positivo. Por ejemplo, el hierro puede ser  $2+$  en algunos compuestos y  $3+$  en otros.

1A	2A	Metales de transición										3A	4A	5A	6A	7A	8A		
$\text{H}^+$																	$\text{H}^-$		
$\text{Li}^+$													$\text{Al}^{3+}$			$\text{N}^{3-}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{F}^-$	G A S E S
$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$														$\text{P}^{3-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Cl}^-$		
$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$				$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$					$\text{Se}^{2-}$	$\text{Br}^-$	N O B L E S	
$\text{Rb}^+$	$\text{Sr}^{2+}$									$\text{Ag}^+$	$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Sn}^{2+}$		$\text{Te}^{2-}$	$\text{I}^-$			
$\text{Cs}^+$	$\text{Ba}^{2+}$								$\text{Pt}^{2+}$	$\text{Au}^+$ $\text{Au}^{3+}$	$\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$					

▲ **Figura 7.14** Cargas de algunos iones comunes que se encuentran en compuestos iónicos. Observe que la línea escalonada que divide los metales de los no metales también divide los cationes de los aniones.

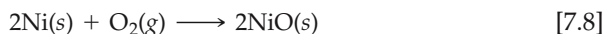


▲ **Figura 7.13** Los objetos metálicos se reconocen fácilmente por su lustre característico.

► **Figura 7.15** (a) Óxido de níquel (NiO), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y agua. (b) el NiO es insoluble en agua, pero reacciona con el HNO<sub>3</sub> para dar una disolución verde de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Los compuestos de metales con no metales suelen ser sustancias iónicas. Por ejemplo, la mayor parte de los óxidos y halogenuros metálicos son sólidos iónicos. Como ilustración, la reacción entre níquel metálico y oxígeno produce óxido de níquel, un sólido iónico que contiene iones Ni<sup>2+</sup> y O<sup>2-</sup>:



Los óxidos tienen especial importancia a causa de la gran abundancia del oxígeno en nuestro entorno.

La mayor parte de los óxidos metálicos son básicos. Los que se disuelven en agua reaccionan para formar hidróxidos metálicos, como en estos ejemplos:

Óxido metálico + agua  $\longrightarrow$  hidróxido metálico

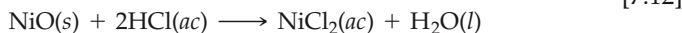


La basicidad de los óxidos metálicos se debe al ion óxido, que reacciona con agua según esta ecuación iónica neta:




Los óxidos metálicos también demuestran su basicidad reaccionando con ácidos para formar sales y agua, como se ilustra en la figura 7.15 ▲:

Óxido metálico + ácido  $\longrightarrow$  sal + agua



En contraste, pronto veremos que los óxidos de no metales son ácidos; se disuelven en agua para formar soluciones ácidas y reaccionan con bases para formar sales.

 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Tendencias periódicas:  
comportamiento ácido-base  
de los óxidos  
(Periodic Trends: Acid-Base  
Behavior of Oxides)

### EJERCICIO TIPO 7.8

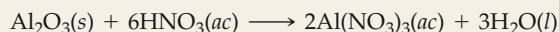
(a) ¿Cabe esperar que el óxido de aluminio sea un sólido, un líquido o un gas a temperatura ambiente? (b) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre el óxido de aluminio y el ácido nítrico.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Nos preguntan ciertas propiedades físicas y químicas del óxido de aluminio, un compuesto de un metal y un no metal.

**Resolución:** (a) Puesto que el óxido de aluminio es el óxido de un metal, cabe esperar que sea un sólido. De hecho, lo es, y tiene un punto de fusión muy alto, 2072°C.

(b) En sus compuestos, el aluminio tiene carga 3+, Al<sup>3+</sup>; el ion óxido es O<sup>2-</sup>. Por tanto, la fórmula del óxido de aluminio es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los óxidos metálicos suelen ser básicos y por tanto reaccionan con ácidos para formar sales y agua. En este caso, la sal es nitrato de aluminio, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La ecuación química balanceada es



**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

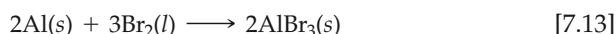
Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre óxido de cobre(II) y ácido sulfúrico.

**Respuesta:**  $\text{CuO}(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{CuSO}_4(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$

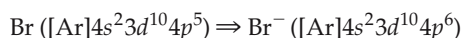
**No metales**

Los no metales varían considerablemente en su apariencia (Figura 7.16 ►); no son lustrosos y generalmente son malos conductores del calor y la electricidad. Sus puntos de fusión generalmente son más bajos que los de los metales (aunque el diamante, una forma de carbono, funde a 3570°C). Siete no metales existen en condiciones ordinarias como moléculas diatómicas. Cinco de ellos son gases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  y  $\text{Cl}_2$ ), uno es líquido ( $\text{Br}_2$ ) y uno es un sólido volátil ( $\text{I}_2$ ). El resto de los no metales son sólidos que pueden ser duros como el diamante o blandos como el azufre.

Debido a sus afinidades electrónicas, los no metales, al reaccionar con metales, tienden a ganar electrones. Por ejemplo, la reacción entre aluminio y bromo produce bromuro de aluminio, un compuesto que contiene el ion aluminio,  $\text{Al}^{3+}$ , y el ion bromuro,  $\text{Br}^-$ :

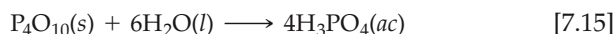
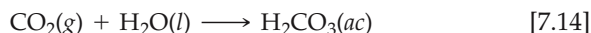
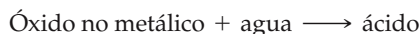


Los no metales generalmente ganan suficientes electrones para llenar su subcapa  $p$  exterior por completo, a fin de alcanzar una configuración electrónica de gas noble. Por ejemplo, el átomo de bromo gana un electrón para llenar su subcapa  $4p$ :



Los compuestos formados en su totalidad por no metales son sustancias moleculares. Por ejemplo, los óxidos, halogenuros e hidruros de los no metales son sustancias moleculares que suelen ser gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión a temperatura ambiente.

La mayor parte de los óxidos no metálicos son ácidos; los que se disuelven en agua reaccionan para formar ácidos, como en los ejemplos siguientes:



La reacción entre dióxido de carbono y agua (Figura 7.17 ▼) explica la acidez del agua carbonatada y, en cierta medida, la del agua de lluvia. La presencia de azufre en el petróleo y la hulla hace que la combustión de estos combustibles comunes produzca dióxido de azufre y trióxido de azufre. Estas sustancias se disuelven en agua



► **Figura 7.16** Los no metales tienen muy diversos aspectos. Aquí se muestran (en sentido horario desde la izquierda) carbono como grafito, azufre, fósforo blanco (guardado bajo agua) y yodo.

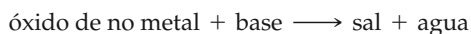


(a)

(b)

▼ **Figura 7.17** La reacción de  $\text{CO}_2$  con agua. (a) El agua se ha hecho ligeramente alcalina y contiene unas cuantas gotas de azul de bromotímol, un indicador ácido-base que es azul en disolución básica. (b) Cuando se agrega hielo seco,  $\text{CO}_2(s)$ , el color cambia a amarillo, lo que indica una disolución ácida. El “humo” se debe a gotitas de agua que se condensan del aire por lo frío del  $\text{CO}_2$  gaseoso.

para producir *lluvia ácida*, un importante problema de contaminación en muchas partes del mundo. Al igual que los ácidos, casi todos los óxidos no metálicos se disuelven en disoluciones básicas para formar sales:



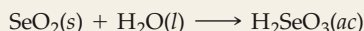
### EJERCICIO TIPO 7.9

Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones de dióxido de selenio sólido con (a) agua; (b) hidróxido de sodio acuoso.

#### Solución

**Análisis y Estrategia:** Necesitamos escribir ecuaciones químicas para la reacción de un óxido de no metal primero con agua y después con una base, NaOH. Los óxidos de no metales son ácidos; reaccionan con agua para formar ácidos y con bases para formar sales y agua.

**Resolución:** (a) El dióxido de selenio es  $\text{SeO}_2$ . Su reacción con agua es similar a la del dióxido de carbono (Ecuación 7.14):



(No importa que  $\text{SeO}_2$  sea un sólido y  $\text{CO}_2$  un gas; lo importante es que ambos son óxidos no metálicos solubles.)

(b) La reacción con hidróxido de sodio es similar a la reacción que se resume en la ecuación 7.16:



### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre hexóxido de tetrafósforo sólido y agua.

**Respuesta:**  $\text{P}_4\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$



▲ **Figura 7.18** Silicio elemental, que es un metaloide. A pesar de su aspecto metálico, el silicio es quebradizo y mal conductor eléctrico y térmico en comparación con los metales. Cristales grandes de silicio se rebanan para formar obleas delgadas que se emplean en circuitos integrados.



▲ **Figura 7.19** El sodio y los demás metales alcalinos son tan blandos que se pueden cortar con una navaja. La brillante superficie metálica pronto se opaca porque el sodio reacciona con el oxígeno del aire.

## Metaloides

Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales. Podrían tener *algunas* propiedades características de los metales, pero carecer de otras. Por ejemplo, el silicio *parece* un metal (Figura 7.18 ◀), pero es quebradizo en lugar de maleable y no conduce el calor y la electricidad tan bien como los metales. Varios de los metaloides, siendo el más destacado el silicio, son semiconductores eléctricos y constituyen los principales elementos empleados en la fabricación de circuitos integrados y *chips* para computadora.

## 7.7 Tendencias de grupo de los metales activos

Nuestro estudio del tamaño atómico, la energía de ionización, la afinidad electrónica y el carácter metálico nos da idea de la forma como podemos utilizar la tabla periódica para organizar y recordar hechos. Los elementos de un grupo no sólo poseen similitudes generales; también observamos tendencias conforme nos desplazamos dentro de un grupo o de un grupo a otro. En esta sección utilizaremos la tabla periódica y nuestro conocimiento de las configuraciones electrónicas para examinar la química de los **metales alcalinos** (grupo 1A) y los **metales alcalinotérreos** (grupo 2A).

### Grupo 1A: los metales alcalinos

Los metales alcalinos son sólidos metálicos blandos (Figura 7.19 ◀). Todos tienen propiedades metálicas características, como un lustre metálico plateado y alta conductividad térmica y eléctrica. El nombre *alcalino* proviene de una palabra árabe que significa "cenizas". Los primeros químicos aislaron muchos compuestos de sodio y potasio, dos metales alcalinos, de las cenizas de la madera.

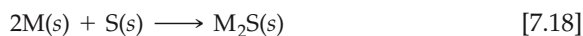
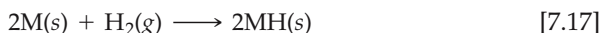
El sodio y el potasio se cuentan entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre, en el agua de mar y en los sistemas biológicos. Todos tenemos iones sodio en el cuerpo, pero si los ingerimos en exceso, nuestra presión arterial podría elevarse. El potasio también es ubicuo en nuestro cuerpo; una persona de 77 kg contiene unos 130 g de potasio, como ion  $\text{K}^+$ , en sus fluidos intracelulares. Las plantas requieren potasio para crecer y desarrollarse (Figura 7.20 ▶).

TABLA 7.4 Algunas propiedades de los metales alcalinos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Radio atómico (Å)	$I_1$ (kJ/mol)
Litio	[He]2s <sup>1</sup>	181	0.53	1.34	520
Sodio	[Ne]3s <sup>1</sup>	98	0.97	1.54	496
Potasio	[Ar]4s <sup>1</sup>	63	0.86	1.96	419
Rubidio	[Kr]5s <sup>1</sup>	39	1.53	2.11	403
Cesio	[Xe]6s <sup>1</sup>	28	1.88	2.60	376

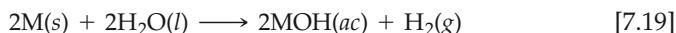
En la tabla 7.4 ▲ se presentan algunas de las propiedades físicas y químicas de los metales alcalinos. Los elementos tienen baja densidad y bajo punto de fusión, y estas propiedades varían de forma predecible al aumentar el número atómico. También podemos ver algunas de las tendencias esperadas conforme bajamos por el grupo, como radio atómico creciente y energía de la primera ionización decreciente. De cada fila de la tabla periódica, el metal alcalino tiene el valor de  $I_1$  más bajo (Figura 7.9), lo que refleja la relativa facilidad con que se le puede quitar su electrón  $s$  exterior. En consecuencia, todos los metales alcalinos son muy reactivos, y pierden fácilmente un electrón para formar iones con carga  $1+$ . ∞ (Sección 4.4)

Los metales alcalinos existen en la naturaleza únicamente como compuestos. Los metales se combinan directamente con la mayor parte de los no metales. Por ejemplo, reaccionan con hidrógeno para formar hidruros, y con azufre para formar sulfuros:

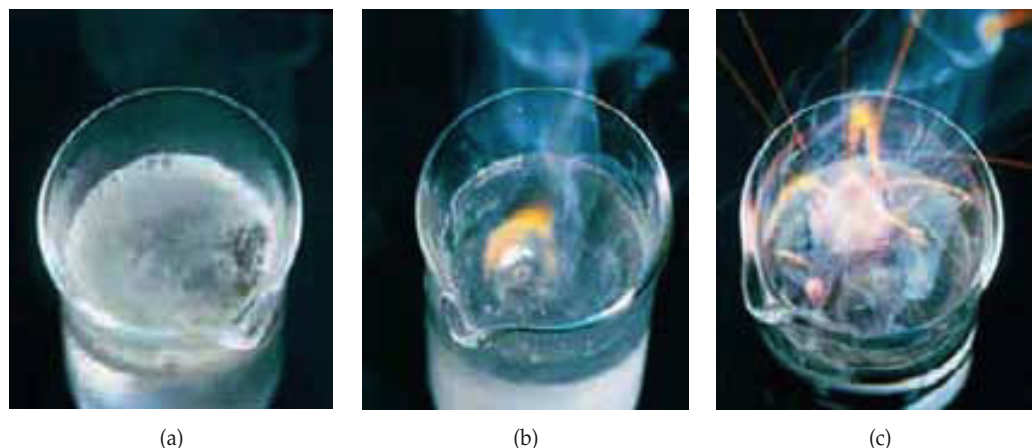


(El símbolo  $M$  en las Ecuaciones 7.17 y 7.18 representa cualquiera de los metales alcalinos.) En los hidruros de metales alcalinos (LiH, NaH, etc.) el hidrógeno está presente como  $H^-$ , llamado **ion hidruro**. El ion hidruro es distinto del ion hidrógeno,  $H^+$ , que se forma cuando un átomo de hidrógeno pierde su electrón.

Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con el agua para producir hidrógeno gaseoso y soluciones de hidróxidos de metales alcalinos:



Estas reacciones son muy exotérmicas. En muchos casos, se genera suficiente calor para encender el  $H_2$  y producir fuego o una explosión (Figura 7.21 ▼). Esta reacción es más violenta con los miembros más pesados del grupo, lo que es congruente con la menor fuerza con que retienen su único electrón de capa exterior.



▲ **Figura 7.21** Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua. (a) La reacción del litio es evidente por el burbujeo del hidrógeno gaseoso que se desprende. (b) La reacción del sodio es más rápida y es tan exotérmica que el hidrógeno desprendido arde en el aire. (c) El potasio reacciona de forma casi explosiva.

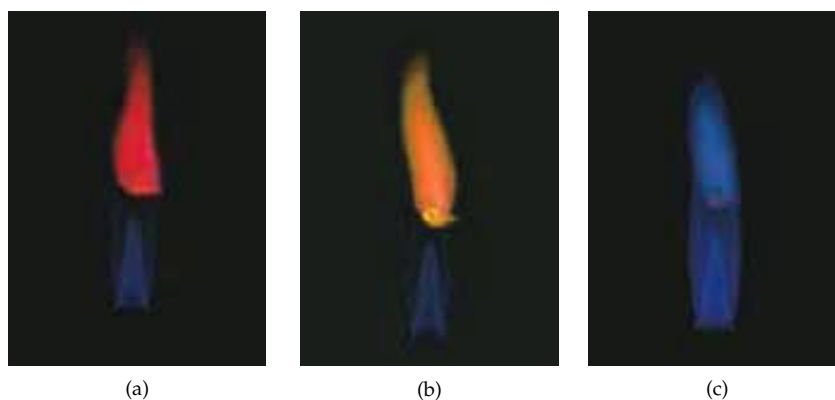


▲ **Figura 7.20** Los fertilizantes que se aplican a estos cultivos suelen contener grandes cantidades de potasio, fósforo y nitrógeno para satisfacer las necesidades de las plantas en crecimiento.



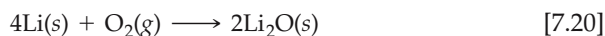
Ejercicios con el CD-ROM  
Sodio y potasio en agua  
(Sodium and Potassium in Water)



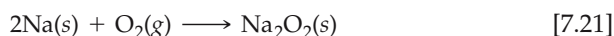


▲ **Figura 7.22** Prueba de la flama para (a) Li (rojo carmesí), (b) Na (amarillo) y (c) K (lila).

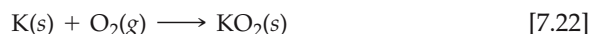
Las reacciones entre los metales alcalinos y el oxígeno son complejas. Cuando el oxígeno reacciona con metales, suelen formarse óxidos metálicos que contienen el ion  $O^{2-}$ . Efectivamente, el litio reacciona de esta manera para formar óxido de litio,  $Li_2O$ :



En cambio, todos los demás metales alcalinos reaccionan con oxígeno para formar peróxidos metálicos, que contienen el ion  $O_2^{2-}$ . Por ejemplo, el sodio forma peróxido de sodio,  $Na_2O_2$ :



Curiosamente, el potasio, el rubidio y el cesio también forman compuestos  $MO_2$  que contienen el ion  $O_2^-$ , llamado superóxido. Por ejemplo, el potasio forma el superóxido de potasio,  $KO_2$ :



Aunque los iones de metales alcalinos son incoloros, emiten colores característicos cuando se les coloca en una flama (Figura 7.22 ▲). Los iones de metales alcalinos se reducen a átomos metálicos gaseosos en la región central de la flama. La elevada temperatura de la flama excita electrónicamente al electrón de valencia. Luego, el átomo emite energía en forma de luz visible al regresar al estado basal. El sodio produce una flama amarilla por la emisión a 589 nm. Esta longitud de onda se produce cuando el electrón de valencia en estado excitado cae de la subcapa  $3p$  a la subcapa  $3s$ , de menor energía. La emisión amarilla característica del sodio se aprovecha en las lámparas de vapor de sodio (Figura 7.23 ▼).

► **Figura 7.23** Las lámparas de vapor de sodio, que se utilizan para iluminación comercial y de autopistas, tienen un brillo amarillo en virtud de la emisión de átomos de sodio excitados.



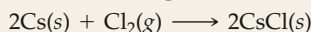
**EJERCICIO TIPO 7.10**

Escriba ecuaciones balanceadas que predigan las reacciones del cesio metálico con (a)  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ; (b)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; (c)  $\text{H}_2(\text{g})$ .

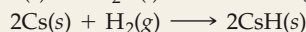
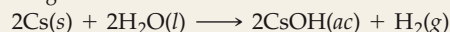
**Solución**

**Análisis y estrategia:** El cesio es un metal alcalino. Por tanto, cabe esperar que en su química domine la oxidación del metal a iones  $\text{Cs}^+$ . Además, observamos que el Cs está muy abajo en la tabla periódica, lo que implica que estará entre los más activos de todos los metales y probablemente reaccionará con las tres sustancias mencionadas.

**Resolución:** La reacción entre Cs y  $\text{Cl}_2$  es una simple reacción de combinación entre dos elementos, un metal y un no metal, para formar el compuesto iónico  $\text{CsCl}$ :



Por analogía con las ecuaciones 7.19 y 7.17, respectivamente, predecimos que las reacciones del cesio con agua y con hidrógeno son:



En cada caso, el cesio forma un ion  $\text{Cs}^+$  en sus compuestos. Los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) e hidruro ( $\text{H}^-$ ) son iones  $1^-$ , así que los productos finales tienen una estequiometría 1:1 con el  $\text{Cs}^+$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba una ecuación balanceada que prediga los productos de la reacción entre potasio metálico y azufre elemental.

**Respuesta:**  $2\text{K}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{K}_2\text{S}(\text{s})$

**Química y vida El inusitado desarrollo de los fármacos de litio**

Los iones de los metales alcalinos suelen desempeñar un papel poco interesante en la mayor parte de las reacciones de química general. Todas las sales de los iones de metales alcalinos son solubles, y los iones son espectadores en la mayor parte de las reacciones acuosas (con excepción de aquellas en las que intervienen los metales alcalinos en su forma elemental, como en la ecuación 7.19).

No obstante, los iones de los metales alcalinos desempeñan un papel importante en la fisiología humana. Los iones de sodio y potasio son importantes componentes del plasma sanguíneo y del fluido intracelular, respectivamente, con concentraciones medias del orden de 0.1 M. Estos electrólitos son portadores de carga vitales en la función celular normal, y constituyen dos de los principales iones que intervienen en la regulación del corazón.

En contraste, el ion litio ( $\text{Li}^+$ ) no tiene función conocida en la fisiología humana normal. Pese a ello, desde que se descubrió el litio en 1817, se ha pensado que las sales de litio poseen poderes de curación casi místicos, y hasta se ha asegurado que era un ingrediente de las fórmulas de “fuente de la juventud” antiguas. En 1927, C. L. Grigg comenzó a comercializar una bebida refrescante que contenía litio y llevaba el largo nombre de “Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda”. Grigg pronto dio a su bebida litiada un nombre mucho más sencillo: Seven-Up® (Figura 7.24 ▶).

A causa de la preocupación que sentía la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos, se eliminó el litio del Seven-Up® a principios de los años cincuenta. Casi simultáneamente, se descubrió que el ion litio tiene un efecto terapéutico notable sobre el padecimiento mental llamado *desorden afectivo bipolar*, o *enfermedad maniaco-depresiva*. Más de un millón de estadounidenses padecen esta psicosis, y sufren cambios de ánimo severos desde una depresión profunda hasta euforia. El ion litio suaviza estos bruscos cambios de ánimo y permite al paciente funcionar más eficazmente en su vida cotidiana.

La acción antipsicótica de  $\text{Li}^+$  fue descubierta por accidente a finales de los años cuarenta por el psiquiatra australiano John Cade.



◀ **Figura 7.24** La bebida refrescante Seven-Up® originalmente contenía citrato de litio, la sal de litio del ácido cítrico. Se aseguraba que el litio confería a la bebida propiedades saludables, incluida “una abundancia de energía, entusiasmo, un cutis limpio, cabello lustroso y ojos brillantes!” El litio se eliminó de la bebida a principios de la década de 1950, más o menos al mismo tiempo que se descubrió la acción antipsicótica del  $\text{Li}^+$ .

Cade estaba investigando el empleo de ácido úrico—un componente de la orina—para tratar la enfermedad maniaco-depresiva. Administró el ácido a animales de laboratorio maníacos en forma de su sal más soluble, urato de litio, y observó que muchos de los síntomas de manía desaparecían. Estudios posteriores demostraron que el ácido úrico no tiene que ver con los efectos terapéuticos observados; son más bien los iones  $\text{Li}^+$  los responsables. Puesto que una sobredosis de litio puede causar efectos secundarios severos en el ser humano, e incluso la muerte, las sales de litio no se aprobaron como fármacos antipsicóticos en seres humanos hasta 1970. Hoy en día, el  $\text{Li}^+$  se administra oralmente en forma de  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ . Los fármacos de litio son eficaces en alrededor de 70% de los pacientes maniaco-depresivos que los toman.

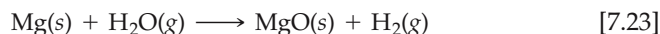
En esta era de diseño de fármacos avanzados y biotecnología, el sencillo ion litio sigue siendo el tratamiento más eficaz de un desorden psicológico destructivo. Resulta notable que, a pesar de investigaciones intensas, los científicos todavía no entiendan cabalmente la acción bioquímica del litio que da lugar a sus efectos terapéuticos.

### Grupo 2A: los metales alcalinotérreos

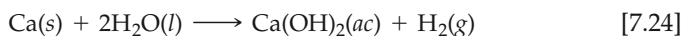
Al igual que los metales alcalinos, todos los elementos del grupo 2A son sólidos con propiedades metálicas típicas, algunas de las cuales se presentan en la tabla 7.5 ▼. En comparación con los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos son más duros y más densos, y funden a temperaturas más altas.

Las energías de la primera ionización de los elementos alcalinotérreos son bajas, pero no tanto como las de los metales alcalinos. En consecuencia, los metales alcalinotérreos son menos reactivos que sus vecinos alcalinos. Como apuntamos en la Sección 7.4, la facilidad con que los elementos pierden electrones disminuye de izquierda a derecha en la tabla periódica y aumenta conforme bajamos por un grupo. Así, el berilio y el magnesio, los miembros más ligeros del grupo, son los menos reactivos.

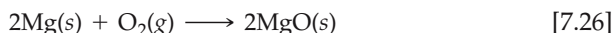
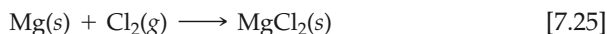
La tendencia de reactividad creciente dentro del grupo se manifiesta en el comportamiento de los elementos hacia el agua. El berilio no reacciona con el agua ni con el vapor de agua, ni siquiera cuando se le calienta al rojo vivo. El magnesio no reacciona con agua líquida, pero sí lo hace con vapor de agua para formar óxido de magnesio e hidrógeno:



El calcio y los elementos que están debajo de él reaccionan fácilmente con el agua a temperatura ambiente (aunque más lentamente que los metales alcalinos adyacentes a ellos en la tabla periódica), como se muestra en la figura 7.25 ◀:



Las dos reacciones anteriores ilustran el patrón dominante en la reactividad de los elementos alcalinotérreos: la tendencia a perder sus dos electrones *s* exteriores y formar iones 2+. Por ejemplo, el magnesio reacciona con cloro a temperatura ambiente para formar  $\text{MgCl}_2$ , y arde con un brillo eneguedor en aire para producir  $\text{MgO}$  (Figura 3.5):



En presencia de  $\text{O}_2$ , el magnesio metálico está protegido de muchas sustancias químicas por un delgado recubrimiento superficial de  $\text{MgO}$ , insoluble en agua. Así, aunque el magnesio está en una posición alta en la serie de actividad (Sección 4.4), se le puede incorporar en aleaciones estructurales ligeras empleadas en, por ejemplo, ruedas de automóviles. Los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) son todavía más reactivos que el magnesio hacia los no metales.

Los iones alcalinotérreos más pesados emiten colores característicos cuando se les calienta en una flama de alta temperatura. La flama del calcio es color rojo ladrillo, la del estroncio, rojo carmesí, y la del bario, verde. Las sales de estroncio producen el color rojo brillante de los fuegos artificiales, y las de bario, el color verde.

Tanto el magnesio como el calcio son indispensables para los seres vivos (Figura 2.24). El calcio es importante sobre todo para el crecimiento y mantenimiento de los huesos y dientes (Figura 7.26 ◀). En el ser humano, el 99% del calcio se encuentra en el sistema esquelético.



▲ **Figura 7.25** El calcio metálico reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso e hidróxido de calcio acuoso,  $\text{Ca}(\text{OH})_2(ac)$ .



▲ **Figura 7.26** Esta radiografía muestra la estructura ósea de la mano humana. El mineral preponderante en los huesos y los dientes es hidroxapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , en el que el calcio está presente como  $\text{Ca}^{2+}$ .

**TABLA 7.5** Algunas propiedades de los metales alcalinotérreos

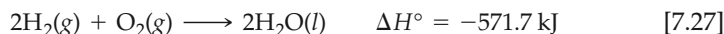
Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Radio atómico (Å)	$I_1$ (kJ/mol)
Berilio	$[\text{He}]2s^2$	1287	1.85	0.90	899
Magnesio	$[\text{Ne}]3s^2$	650	1.74	1.30	738
Calcio	$[\text{Ar}]4s^2$	842	1.54	1.74	590
Estroncio	$[\text{Kr}]5s^2$	777	2.63	1.92	549
Bario	$[\text{Xe}]6s^2$	727	3.51	2.15	503

## 7.8 Tendencias de grupo de no metales selectos

### Hidrógeno

El primer elemento de la tabla periódica, el hidrógeno, tiene una configuración electrónica  $1s^1$  y por lo regular se le coloca arriba de los metales alcalinos. Sin embargo, en realidad no pertenece a ningún grupo específico. A diferencia de los metales alcalinos, el hidrógeno es un no metal que existe como gas diatómico incoloro,  $H_2(g)$ , en casi todas las condiciones. No obstante, el hidrógeno puede ser metálico a presiones inmensas. Por ejemplo, se cree que el interior de los planetas Júpiter y Saturno consiste en un centro rocoso rodeado por una gruesa capa de hidrógeno metálico. A su vez, el hidrógeno metálico está rodeado por una capa de hidrógeno molecular líquido, mientras que más cerca de la superficie el hidrógeno está en estado gaseoso.

En virtud de la total ausencia de escudamiento nuclear de su único electrón, la energía de ionización del hidrógeno, 1312 kJ/mol, es mucho mayor que la de los metales alcalinos; de hecho, es comparable con los valores  $I_1$  de otros no metales, como el oxígeno y el cloro. Por ello, el hidrógeno tiene menor tendencia a perder un electrón que los metales alcalinos. Mientras que los metales alcalinos donan fácilmente su electrón de valencia a un no metal para formar compuestos iónicos, el hidrógeno comparte su electrón con no metales para formar compuestos moleculares. Estas reacciones pueden ser muy exotérmicas, como ejemplifica la reacción de combustión entre hidrógeno y oxígeno para formar agua (Figura 5.14):



También hemos visto (Ecuación 7.17) que el hidrógeno reacciona con los metales activos para formar hidruros metálicos sólidos, que contienen el ion hidruro,  $H^-$ . El hecho de que el hidrógeno pueda ganar un electrón es otra muestra de que no pertenece realmente a la familia de los metales alcalinos. De hecho, sugiere cierto parecido con los halógenos.

Pese a la tendencia del hidrógeno a formar enlaces covalentes y a su capacidad para incluso ganar electrones, puede perder un electrón, y lo hace, para formar un catión. De hecho, la química acuosa del hidrógeno, que presentamos en el capítulo 4, está dominada por el ion  $H^+$  (*ac*). Estudiaremos este importante ion más a fondo en el capítulo 16.

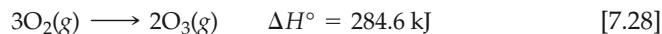
### Grupo 6A: el grupo del oxígeno

Conforme bajamos por el grupo 6A, hay un cambio de carácter no metálico a metálico. El oxígeno, el azufre y el selenio son no metales típicos. El telurio posee algunas propiedades metálicas y se clasifica como metaloide. El polonio, que es radiactivo y muy raro, es un metal. El oxígeno es un gas incoloro a temperatura ambiente; todos los demás son sólidos. Algunas de las propiedades físicas de los elementos del grupo 6A se presentan en la tabla 7.6 ▼.

**TABLA 7.6** Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	$I_1$ (kJ/mol)
Oxígeno	$[He]2s^2 2p^4$	-218	1.43 g/L	0.73	1314
Azufre	$[Ne]3s^2 3p^4$	115	1.96 g/cm <sup>3</sup>	1.02	1000
Selenio	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	221	4.82 g/cm <sup>3</sup>	1.16	941
Telurio	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	450	6.24 g/cm <sup>3</sup>	1.35	869
Polonio	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 5p^4$	254	9.2 g/cm <sup>3</sup>	1.9	812

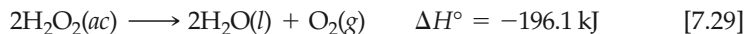
Como vimos en la Sección 2.6, el oxígeno se encuentra en dos formas moleculares,  $O_2$  y  $O_3$ . La forma  $O_2$  es la común. La gente por lo regular se refiere al  $O_2$  cuando dice "oxígeno", aunque el nombre *dioxígeno* es más descriptivo. La forma  $O_3$  se llama **ozono**. Las dos formas del oxígeno son ejemplos de *alótropos*. Los alótropos son formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado (en este caso, ambas formas son gases). Cerca del 21% del aire seco consiste en moléculas de  $O_2$ . El ozono, que es tóxico y tiene un olor acre, está presente en cantidades muy pequeñas en la parte superior de la atmósfera y en aire contaminado; también se forma a partir de  $O_2$  en descargas eléctricas, como en las tormentas eléctricas:



Esta reacción es endotérmica, así que el  $O_3$  es menos estable que el  $O_2$ .

El oxígeno tiene una marcada tendencia a atraer electrones de otros elementos (a oxidarlos). El oxígeno en combinación con metales casi siempre está presente como ion óxido,  $O^{2-}$ . Este ion tiene una configuración de gas noble y es muy estable. Como se indica en la ecuación 7.27, la formación de óxidos no metálicos también suele ser muy exotérmica y por tanto energéticamente favorable.

En nuestro estudio de los metales alcalinos mencionamos dos aniones de oxígeno menos comunes, a saber, los iones peróxido,  $O_2^{2-}$  y superóxido,  $O_2^-$ . Los compuestos de estos iones a menudo reaccionan consigo mismos para producir un óxido y  $O_2$ . Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno acuoso,  $H_2O_2$ , se descompone lentamente para dar agua y  $O_2$  a temperatura ambiente:



Por esta razón, las botellas de peróxido de hidrógeno acuoso se cierran con tapas que dejan salir el  $O_2(g)$  producido antes de que la presión interior aumente demasiado (Figura 7.27 ◀).

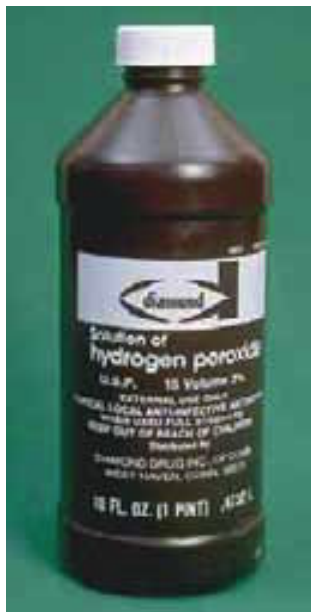
Después del oxígeno, el miembro más importante del grupo 6A es el azufre. El azufre también existe en varias formas alotrópicas, la más común y estable de las cuales es el sólido amarillo con fórmula molecular  $S_8$ . Esta molécula consiste en un anillo de ocho miembros de átomos de azufre, y se ilustra en la figura 7.28 ◀. Aunque el azufre sólido consiste en anillos  $S_8$ , por lo regular lo escribimos simplemente como  $S(s)$  en las ecuaciones químicas para simplificar los coeficientes.

Al igual que el oxígeno, el azufre acusa una tendencia a ganar electrones de otros elementos para formar sulfuros, que contienen el ion  $S^{2-}$ . De hecho, la mayor parte del azufre en la naturaleza se encuentra como sulfuros metálicos. Puesto que el azufre está debajo del oxígeno en la tabla periódica, su tendencia a formar aniones sulfuro no es tan grande como la del oxígeno para formar iones óxido. En consecuencia, la química del azufre es más compleja que la del oxígeno. De hecho, el azufre y sus compuestos (incluidos los que están en la hulla y en el petróleo) se pueden quemar en oxígeno. El producto principal es el dióxido de azufre, un contaminante importante (Sección 18.4):

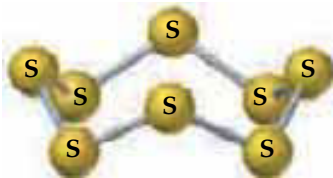


### Grupo 7A: los halógenos

Los elementos del grupo 7A se conocen como **halógenos**, de las palabras griegas *halos* y *gennao*, que juntas significan "formadores de sales". Algunas propiedades de estos elementos se presentan en la tabla 7.7 ▼. El astato, que es extremadamente raro y radiactivo, se omite porque muchas de sus propiedades todavía no se conocen.



▲ **Figura 7.27** Los frascos de peróxido de hidrógeno se cierran con tapas que permiten que se alivie cualquier presión de  $O_2(g)$  en exceso. El peróxido de hidrógeno suele almacenarse en botellas de color oscuro u opacas a fin de minimizar la exposición a la luz, que acelera su descomposición.



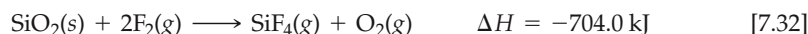
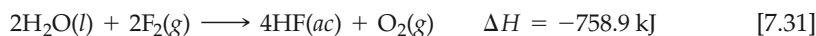
▲ **Figura 7.28** Estructura de las moléculas de  $S_8$  que se observa en la forma alotrópica más común del azufre a temperatura ambiente.

**TABLA 7.7** Algunas propiedades de los halógenos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	$I_1$ (kJ/mol)
Flúor	$[He]2s^2 2p^5$	-220	1.69 g/L	0.71	1681
Cloro	$[Ne]3s^2 3p^5$	-102	3.21 g/L	0.99	1251
Bromo	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$	-7.3	3.12 g/cm <sup>3</sup>	1.14	1140
Yodo	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	114	4.93 g/cm <sup>3</sup>	1.33	1008

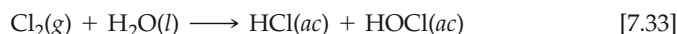
A diferencia de los elementos del grupo 6A, todos los halógenos son no metales típicos; sus puntos de fusión y de ebullición aumentan al incrementarse el número atómico. El flúor y el cloro son gases a temperatura ambiente, el bromo es líquido y el yodo es sólido. Todos estos elementos constan de moléculas diatómicas:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $I_2$ . El flúor gaseoso es amarillo claro; el cloro gaseoso tiene un color amarillo-verde; el bromo líquido es pardo rojizo y forma fácilmente un vapor de mismo color; y el yodo sólido es negro grisáceo y forma fácilmente un vapor violeta (Figura 7.29 ►).

Los halógenos tienen afinidades electrónicas muy negativas (Figura 7.11), por lo que no es sorprendente que su química esté dominada por su tendencia a ganar electrones de otros elementos para formar iones halogenuro,  $X^-$ . (En muchas ecuaciones, se usa X para indicar cualquiera de los elementos halógenos.) El flúor y el cloro son más reactivos que el bromo y el yodo. De hecho, el flúor quita electrones a casi cualquier sustancia con la que entra en contacto, incluida el agua, y por lo regular lo hace muy exotérmicamente, como en los ejemplos siguientes:



Por lo anterior, el flúor gaseoso es difícil y peligroso de usar en el laboratorio, y requiere de aparatos especiales.

El cloro es el más útil de los halógenos en la industria. En 2001, la producción total fue de 12 millones de toneladas métricas, lo que lo convierte en la octava sustancia en cuanto a cantidad producida en Estados Unidos. A diferencia del flúor, el cloro reacciona lentamente con el agua para formar soluciones acuosas relativamente estables de  $HCl$  y  $HOCl$  (ácido hipocloroso):



Es común agregar cloro al agua potable y a las albercas, donde el  $HOCl(ac)$  que se genera actúa como desinfectante.

Los halógenos reaccionan directamente con la mayor parte de los metales para formar halogenuros iónicos. Los halógenos también reaccionan con hidrógeno para formar halogenuros de hidrógeno gaseosos:



Todos estos compuestos son muy solubles en agua y se disuelven para formar los ácidos halogenhídricos. Como explicamos en la Sección 4.3,  $HCl(ac)$ ,  $HBr(ac)$  y  $HI(ac)$  son ácidos fuertes, en tanto que  $HF(ac)$  es un ácido débil.

## Grupo 8A: los gases nobles

Los elementos del grupo 8A, conocidos como **gases nobles**, son no metales que son gases a temperatura ambiente. Todos ellos son *monoatómicos* (es decir, consisten en átomos individuales, no en moléculas). En la tabla 7.8 ▼ se dan algunas propiedades físicas de los gases nobles. La elevada radiactividad del radón ha inhibido el estudio de su química.



▲ **Figura 7.29** Yodo ( $I_2$ ), bromo ( $Br_2$ ) y cloro ( $Cl_2$ ) de izquierda a derecha.



Ejercicios con el CD-ROM  
Propiedades físicas de  
los halógenos  
(Physical Properties of the  
Halogens)

**TABLA 7.8** Algunas propiedades de los gases nobles

Elemento	Configuración electrónica	Punto de ebullición (K)	Densidad (g/L)	Radio atómico* (Å)	$I_1$ (kJ/mol)
Helio	$1s^2$	4.2	0.18	0.32	2372
Neón	$[He]2s^2 2p^6$	27.1	0.90	0.69	2081
Argón	$[Ne]3s^2 3p^6$	87.3	1.78	0.97	1521
Criptón	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$	120	3.75	1.10	1351
Xenón	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$	165	5.90	1.30	1170
Radón	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	211	9.73	—	1037

\* Sólo los gases nobles más pesados forman compuestos químicos. Por ello, los radios atómicos de los gases nobles más ligeros son valores estimados (predicciones).



▲ **Figura 7.30** Cristales de  $\text{XeF}_4$ , uno de los pocos elementos que contienen un elemento del grupo 8A.

Los gases nobles tienen subcapas  $s$  y  $p$  totalmente llenas. Todos los elementos del grupo 8A tienen energías de ionización elevadas, y observamos la disminución esperada conforme bajamos por la columna. Las configuraciones electrónicas tan estables de los gases nobles hacen que su reactividad sea excepcionalmente baja. De hecho, hasta principios de los años sesenta se llamaba *gases inertes* a estos elementos porque se pensaba que eran incapaces de formar compuestos químicos. En 1962 Neil Bartlett de la University of British Columbia razonó que la energía de ionización del Xe podría ser lo bastante baja como para permitirle formar compuestos. Para que esto sucediera, el Xe tendría que reaccionar con una sustancia poseedora de una capacidad extremadamente alta para quitar electrones a otras sustancias, como el flúor. Bartlett sintetizó el primer compuesto de gas noble haciendo reaccionar Xe con el compuesto fluorado  $\text{PtF}_6$ . El xenón también reacciona directamente con el  $\text{F}_2(\text{g})$  para formar los compuestos moleculares  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_6$  (Figura 7.30 ◀). El criptón tiene un valor de  $I_1$  más alto que el xenón y es por ende menos reactivo. De hecho, sólo se conoce un compuesto estable del criptón,  $\text{KrF}_2$ . En 2000, ciertos científicos finlandeses informaron de una molécula de  $\text{HArF}$ , que sólo es estable a bajas temperaturas.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 7: Síntesis de conceptos

(a) Los radios atómicos covalentes del talio (Tl) y el plomo (Pb) son  $1.48 \text{ \AA}$  y  $1.47 \text{ \AA}$ , respectivamente. Utilizando estos valores y los de la figura 7.5, prediga el radio atómico covalente del elemento bismuto (Bi). Explique su respuesta.

(b) ¿Qué explica el aumento general del radio atómico al bajar por los elementos del grupo 5A?

(c) Un uso importante del bismuto ha sido como ingrediente de aleaciones metálicas con bajo punto de fusión, como las que se usan en los sistemas de aspersión contra incendios y en tipografía. El elemento en sí es un sólido cristalino blanco quebradizo. ¿Cómo encajan estas características con el hecho de que el bismuto está en el mismo grupo periódico que elementos no metálicos como el nitrógeno y el fósforo?

(d) El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un óxido básico. Escriba una ecuación química balanceada para su reacción con ácido nítrico diluido. Si  $6.77 \text{ g}$  de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se disuelve en una disolución ácida diluida para formar  $500 \text{ mL}$  de disolución, ¿qué molaridad tiene el ion  $\text{Bi}^{3+}$  en la disolución?

(e) El  $^{209}\text{Bi}$  es el isótopo estable más pesado de todos los elementos. ¿Cuántos protones y neutrones hay en su núcleo?

(f) La densidad del Bi a  $25^\circ\text{C}$  es de  $9.808 \text{ g/cm}^3$ . ¿Cuántos átomos de Bi hay en un cubo del elemento que mide  $5.00 \text{ cm}$  por lado? ¿Cuántos moles del elemento están presentes?

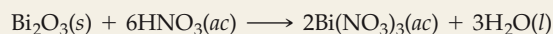
**Solución** (a) Vemos que hay una disminución relativamente constante en el radio de los elementos de la fila que precede a la que estamos considerando, es decir, en la serie In-Sn-Sb. Es razonable esperar una disminución de aproximadamente  $0.02 \text{ \AA}$  al pasar de Pb a Bi, lo que da una estimación de  $1.45 \text{ \AA}$ . El valor tabulado es  $1.46 \text{ \AA}$ .

(b) El incremento general del radio al aumentar el número atómico en los elementos del grupo 5A se debe a que se están añadiendo capas adicionales de electrones, con aumentos correspondientes en la carga nuclear. En todos los casos, los electrones internos escudan, en buena medida del núcleo a los electrones más externos, por lo que la carga nuclear efectiva no varía mucho a medida que aumenta el número atómico. Sin embargo, el número cuántico principal,  $n$ , de los electrones externos está aumentando continuamente, con un incremento correspondiente en el radio de los orbitales.

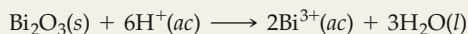
(c) El contraste entre las propiedades del bismuto y las del nitrógeno y el fósforo ilustra la regla general de que existe una tendencia hacia un mayor carácter metálico conforme descendemos por un grupo dado. De hecho, el bismuto es un metal. El aumento en el carácter metálico se debe a que los electrones más externos se pierden con mayor facilidad en la formación de enlaces, tendencia que es congruente con la menor energía de ionización.

(d) Si seguimos los procedimientos descritos en la Sección 4.2 para escribir ecuaciones moleculares e iónicas netas, obtendremos lo siguiente:

*Ecuación molecular:*



*Ecuación iónica neta:*



En la ecuación iónica neta, el ácido nítrico es un ácido fuerte y  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  es una sal soluble, así que sólo necesitamos mostrar la reacción del sólido con el ion hidrógeno para formar el ion  $\text{Bi}^{3+}$  (ac) y agua.

Para calcular la concentración de la disolución, procedemos como sigue (Sección 4.5):

$$\frac{6.77 \text{ g Bi}_2\text{O}_3}{0.500 \text{ L disoln}} \times \frac{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3}{466.0 \text{ g Bi}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Bi}^{3+}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} = \frac{0.0581 \text{ mol Bi}^{3+}}{\text{L disoln}} = 0.0581 \text{ M}$$

(e) Podemos seguir el procedimiento de la Sección 2.3. El bismuto es el elemento 83; por tanto, el núcleo tiene 83 protones. Dado que el número de masa atómica es 209, hay  $209 - 83 = 126$  neutrones en el núcleo.

(f) Procedemos como en las Secciones 1.4 y 3.4: el volumen del cubo es de  $(5.00)^3 \text{ cm}^3 = 125 \text{ cm}^3$ . Entonces, tenemos

$$125 \text{ cm}^3 \text{ Bi} \times \frac{9.780 \text{ g Bi}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol Bi}}{209.0 \text{ g Bi}} = 5.87 \text{ mol Bi}$$

$$5.87 \text{ mol Bi} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Bi}}{1 \text{ mol Bi}} = 3.54 \times 10^{24} \text{ átomos Bi}$$

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 7.1** La tabla periódica fue desarrollada inicialmente por Mendeleev y Meyer con base en la similitud en sus propiedades químicas y físicas que exhiben ciertos elementos. Moseley estableció que cada elemento tiene un número atómico único, y esto permitió ordenar mejor la tabla periódica. Ahora sabemos que los elementos de la misma columna de la tabla periódica tienen el mismo número de electrones en sus **orbitales de valencia**. Esta similitud en la estructura electrónica de valencia es el origen de las similitudes entre los elementos del mismo grupo. Las diferencias entre los elementos del mismo grupo se deben a que sus orbitales de valencia están en capas distintas.

**Sección 7.2** Muchas propiedades de los átomos se deben a la distancia media entre los electrones externos y el núcleo y a la **carga nuclear efectiva** que experimentan esos electrones. Los electrones internos escudan de forma muy eficaz a los electrones externos respecto a la carga cabal del núcleo, mientras que los electrones de la misma capa casi no se escudan mutuamente. En consecuencia, la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones externos aumenta de izquierda a derecha en los periodos.

**Sección 7.3** El tamaño de un átomo puede estimarse con base en su **radio atómico de enlace**, determinado mediante mediciones de las distancias que separan a los átomos en sus compuestos químicos. En general, los radios atómicos aumentan conforme bajamos por una columna de la tabla periódica y disminuyen conforme nos movemos de izquierda a derecha en una fila.

Los cationes son más pequeños que sus átomos progenitores; los aniones son más grandes que sus átomos progenitores. En el caso de iones con la misma carga, el tamaño aumenta al bajar por una columna de la tabla periódica. Una **serie isoelectrónica** es una serie de iones que tiene el mismo número de electrones. En una serie así, el tamaño disminuye

al aumentar la carga nuclear, pues los electrones son atraídos más fuertemente hacia el núcleo.

**Sección 7.4** La primera **energía de ionización** de un átomo es la energía mínima necesaria para eliminar un electrón del átomo en la fase gaseosa para formar un catión. La segunda energía de ionización es la energía requerida para quitar un segundo electrón del átomo, etc. Las energías de ionización muestran un aumento marcado cuando se han quitado todos los electrones de valencia, a causa de la carga nuclear efectiva mucho más alta que experimentan los electrones internos. Las energías de primera ionización de los elementos muestran tendencias periódicas que son opuestas a las que se observan en los radios atómicos; los átomos más pequeños tienen energías de primera ionización más altas. Así, las energías de primera ionización disminuyen conforme bajamos por una columna y aumentan conforme avanzamos de izquierda a derecha por una fila.

Podemos escribir las configuraciones electrónicas de iones escribiendo primero la configuración electrónica del átomo neutro y quitando o añadiendo el número apropiado de electrones. Los electrones se quitan primero de los orbitales que tienen el valor más alto de  $n$ , y se añaden a los orbitales que tienen el valor más bajo de  $n$ .

**Sección 7.5** La **afinidad electrónica** de un elemento es el cambio de energía que tiene lugar cuando se agrega un electrón a un átomo en la fase gaseosa para formar un anión. Una afinidad electrónica negativa implica que el anión es estable; una afinidad electrónica positiva implica que el anión no se forma con facilidad. En general, las afinidades electrónicas se vuelven más negativas conforme nos movemos de izquierda a derecha en la tabla periódica. Los halógenos tienen las afinidades electrónicas más negativas. Las afinidades electrónicas de todos los gases nobles son positivas porque el electrón añadido tendría que ocupar una nueva subcapa de más alta energía.



**Sección 7.6** Los elementos pueden dividirse en metales, no metales y metaloides. La mayor parte de los elementos son metales; ocupan el lado izquierdo y la parte media de la tabla periódica. Los no metales aparecen en la sección superior derecha de la tabla. Los metaloides ocupan una banda angosta entre los metales y los no metales. La tendencia de un elemento a exhibir las propiedades de los metales, llamada **carácter metálico**, aumenta conforme bajamos por una columna y disminuye conforme avanzamos de izquierda a derecha por una fila.

Los metales tienen un lustre característico, y son buenos conductores del calor y la electricidad. Cuando los metales reaccionan con no metales, los átomos metálicos se oxidan a cationes y generalmente se forman sustancias iónicas. Casi todos los óxidos metálicos son básicos; reaccionan con ácidos para formar sales y agua.

Los no metales carecen de lustre metálico y son malos conductores del calor y la electricidad. Varios de ellos son gases a temperatura ambiente. Los compuestos formados en su totalidad por no metales generalmente son moleculares. Los no metales por lo regular forman aniones en sus reacciones con metales. Los óxidos no metálicos son ácidos; reaccionan con bases para formar sales y agua. Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales.

**Sección 7.7** Las propiedades periódicas de los elementos pueden ayudarnos a entender las propiedades de los grupos de los elementos representativos. Los **metales alcalinos** (grupo 1A) son metales blandos con baja densidad y bajo punto de fusión; tienen las energías de ionización más bajas de todos los elementos, lo que los hace muy reactivos hacia los no metales, pues pierden fácilmente su electrón *s* exterior para formar iones  $1+$ . Los **metales alcalinotérreos** (grupo 2A) son

más duros y menos densos que los metales alcalinos, y tienen puntos de fusión más altos; también son muy reactivos frente a los no metales, aunque no tanto como los metales alcalinos. Los metales alcalinotérreos pierden fácilmente sus dos electrones exteriores para formar iones  $2+$ . Tanto los metales alcalinos como los alcalinotérreos reaccionan con hidrógeno para formar sustancias iónicas que contienen el **ion hidruro**,  $H^-$ .

**Sección 7.8** El hidrógeno es un no metal cuyas propiedades son diferentes de las de cualquiera de los grupos de la tabla periódica. Forma compuestos moleculares con otros no metales, como oxígeno y los halógenos.

El oxígeno y el azufre son los elementos más importantes del grupo 6A. El oxígeno por lo regular se encuentra como molécula diatómica,  $O_2$ . El **ozono**,  $O_3$ , es un alótropo importante del oxígeno. El oxígeno tiene una fuerte tendencia a ganar electrones de otros elementos, oxidándolos. En combinación con metales, el oxígeno suele encontrarse como ion óxido,  $O^{2-}$ , aunque a veces se forman sales del ion peróxido,  $O_2^{2-}$ , y del ion superóxido,  $O_2^-$ . El azufre elemental se encuentra más comúnmente como moléculas  $S_8$ . En combinación con metales, el azufre suele estar como ion sulfuro,  $S^{2-}$ .

Los **halógenos** (grupo 7A) son no metales que existen como moléculas diatómicas. Los halógenos tienen las afinidades electrónicas más negativas de todos los elementos, por lo que su química está dominada por una tendencia a formar iones  $1-$ , sobre todo en reacciones con metales.

Los **gases nobles** (grupo 8A) son no metales que existen como gases monoatómicos. Estos elementos son muy poco reactivos porque tienen subcapas *s* y *p* totalmente llenas. Sólo se conocen compuestos de los gases nobles más pesados, y sólo con no metales muy activos, como el flúor.

## Ejercicios

### Tabla periódica; carga nuclear efectiva

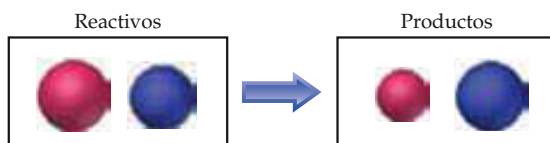
- 7.1 ¿Por qué Mendeleev dejó huecos en su versión primitiva de la tabla periódica? ¿Cómo predijo las propiedades de los elementos que iban en esos huecos?
- 7.2 (a) En el periodo de 1800 a 1865, aproximadamente, se midieron con exactitud los pesos atómicos de muchos elementos. ¿Por qué fue importante esto para la formulación de la tabla periódica hecha por Mendeleev? (b) ¿Qué propiedad del átomo asoció Moseley a la longitud de onda de los rayos X emitidos por un elemento en sus experimentos? ¿Cómo afectó esto a la interpretación dada a la tabla periódica?
- 7.3 (a) ¿Qué se entiende por *carga nuclear efectiva*? (b) Cómo cambia la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia de un átomo cuando nos movemos de izquierda a derecha por un periodo de la tabla periódica?
- 7.4 (a) ¿Cómo se usa el concepto de carga nuclear efectiva para simplificar las numerosas repulsiones electrón-electrón en un átomo con muchos electrones? (b) ¿Qué experimenta una mayor carga nuclear efectiva en un átomo de Be, los electrones  $1s$  o los electrones  $2s$ ? Explique.
- 7.5 Si los electrones internos escudaran de forma totalmente eficaz a los electrones de valencia de la carga del núcleo, y los electrones de valencia no se escudaran mutuamente, ¿qué carga nuclear efectiva actuaría sobre un electrón de valencia en (a) el K y (b) el Br?
- 7.6 (a) Si los electrones internos escudaran de forma totalmente eficaz a los electrones de valencia de la carga cabal del núcleo, y los electrones de valencia no se escudaran mutuamente, ¿qué carga nuclear efectiva actuaría sobre los electrones de valencia del Al? (b) Ciertos cálculos detallados indican que la carga nuclear efectiva que experimentan esos electrones de valencia es de  $4.1+$ . ¿Por qué es más grande este valor que el obtenido en la parte (a)?
- 7.7 ¿Qué experimentará una mayor carga nuclear efectiva, los electrones de la capa  $n = 3$  del Ar o los de la capa  $n = 3$  del Kr? ¿Cuáles estarán más cerca del núcleo? Explique.
- 7.8 Ordene los átomos siguientes de menor a mayor carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de la capa  $n = 3$ : K, Mg, P, Rh y Ti. Explique en qué basó su orden.

## Radios atómicos y iónicos

- 7.9 Dado que no es posible medir, y ni siquiera calcular, una frontera exterior exacta para los átomos, ¿cómo se determinan los radios atómicos? ¿Qué diferencia hay entre un radio de enlace y uno de no enlace?
- 7.10 (a) ¿Por qué la descripción de la mecánica cuántica de los átomos con muchos electrones dificulta definir el término *radio atómico*? (b) Cuando átomos no enlazados chocan, ¿qué determina la distancia mínima que puede llegar a haber entre sus centros nucleares?
- 7.11 La distancia entre átomos de Au en oro metálico es de 2.88 Å. Determine el radio atómico de un átomo de oro en este entorno. (Este radio se denomina radio metálico.)
- 7.12 Con base en los radios que se presentan en la figura 7.5, prediga la distancia entre los átomos de Si en el silicio sólido.
- 7.13 Estime la longitud del enlace As—I a partir de los datos de la figura 7.5 y compare su valor con la longitud medida experimentalmente en el trióxido de arsénico, AsI<sub>3</sub>, que es de 2.55 Å. ¿Qué tan cercano está este valor al que se predice con base en los radios atómicos de los elementos?
- 7.14 En la serie de los hidruros del grupo 5A, cuya fórmula general es MH<sub>3</sub>, las distancias de enlace medidas son: P—H, 1.419 Å; As—H, 1.519 Å; Sb—H, 1.707 Å. (a) Compare estos valores con los que se estiman usando los radios atómicos de la figura 7.5. (b) Explique el aumento continuo en la distancia de enlace M—H en esta serie en términos de las configuraciones electrónicas de los átomos de M.
- 7.15 ¿Cómo cambian los tamaños de los átomos conforme nos movemos (a) de izquierda a derecha en una fila de la tabla periódica; (b) de arriba hacia abajo en un grupo de la tabla periódica? (c) Ordene los átomos siguientes de menor a mayor radio atómico: F, P, S, As.
- 7.16 (a) Entre los elementos no metálicos, el cambio de radio atómico al moverse una posición a la izquierda o la derecha en una fila es menor que el cambio al moverse una posición hacia arriba o hacia abajo en una columna. Explique estas observaciones. (b) Ordene estos átomos de menor a mayor radio atómico: Si, S, Ge, Se.
- 7.17 Utilizando únicamente la tabla periódica, ordene cada juego de átomos de menor a mayor radio: (a) Ca, Mg, Be; (b) Ga, Br, Ge; (c) Al, Tl, Si.
- 7.18 Utilizando únicamente la tabla periódica, ordene cada juego de átomos de menor a mayor radio: (a) Cs, K, Rb; (b) In, Te, Sn; (c) P, Cl, Sr.
- 7.19 (a) ¿Por qué los cationes monoatómicos son más pequeños que los átomos neutros correspondientes? (b) ¿Por qué todos los aniones monoatómicos son más grandes que los átomos neutros correspondientes? (c) ¿Por qué au-

menta el tamaño de los iones al bajar por una columna de la tabla periódica?

- 7.20 Explique las variaciones siguientes en los radios atómicos o iónicos:  
 (a)  $I^- > I > I^+$ ; (b)  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$ ;  
 (c)  $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$ .
- 7.21 Considere una reacción representada por las esferas siguientes:



¿Cuál esfera representa un metal, y cuál un no metal?

- 7.22 Considere las esferas siguientes:



¿Cuál representa Ca, cuál Ca<sup>2+</sup> y cuál Mg<sup>2+</sup>?

- 7.23 (a) ¿Qué es una serie isoelectrónica? (b) ¿Qué átomo neutro es isoelectrónico con cada uno de estos iones: (i) Cl<sup>-</sup>; (ii) Se<sup>2-</sup>; (iii) Mg<sup>2+</sup>?
- 7.24 De los conjuntos siguientes, seleccione los átomos o iones que son isoelectrónicos entre sí:  
 (a) K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>; (b) Cu<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>; (c) S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Ar;  
 (d) Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.
- 7.25 (a) ¿Por qué los radios de los iones isoelectrónicos disminuyen al aumentar la carga nuclear? (b) ¿Qué experimenta mayor carga nuclear efectiva, un electrón 2p en el F<sup>-</sup>, un electrón 2p en el Ne o un electrón 2p en el Na<sup>+</sup>?
- 7.26 Considere S, Cl y K y sus iones más comunes. (a) Ordene los átomos del más pequeño al más grande. (b) Ordene los iones del más pequeño al más grande. (c) Explique cualesquier diferencias que haya en los órdenes de los tamaños atómicos y iónicos.
- 7.27 Para cada uno de estos conjuntos de átomos y iones, ordene los miembros de menor a mayor tamaño:  
 (a) Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>, Se; (b) Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>; (c) Ca, Ti<sup>4+</sup>, Sc<sup>3+</sup>;  
 (d) Be<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ne.
- 7.28 Explique cada una de estas afirmaciones: (a) el Cl<sup>-</sup> es más grande que el Cl; (b) el S<sup>2-</sup> es más grande que el O<sup>2-</sup>; (c) el K<sup>+</sup> es más grande que el Ca<sup>2+</sup>.

## Energías de ionización; afinidades electrónicas

- 7.29 Escriba ecuaciones que muestren los procesos que describen las energías de primera, segunda y tercera ionización de un átomo de telurio.
- 7.30 Escriba ecuaciones que muestren el proceso para (a) las dos primeras energías de ionización del galio y (b) la energía de cuarta ionización del rodio.
- 7.31 (a) ¿Por qué las energías de ionización siempre son cantidades positivas? (b) ¿Por qué F tiene una energía de pri-

mera ionización más grande que O? (c) ¿Por qué la segunda energía de ionización de un átomo siempre es mayor que su primera energía de ionización?

- 7.32 (a) ¿Por qué la primera energía de ionización de Li es mayor que la de Na? (b) La diferencia entre la tercera y cuarta energías de ionización del escandio es mucho mayor que la diferencia entre la tercera y cuarta energías de ionización del titanio. ¿Por qué? (c) ¿Por qué Li tiene una segunda energía de ionización mucho más grande que la del Be?

- 7.33** (a) ¿Qué relación general hay entre el tamaño de un átomo y su primera energía de ionización? (b) ¿Qué elemento de la tabla periódica tiene mayor energía de ionización? ¿Y menor energía de ionización?
- 7.34** (a) ¿Qué tendencia se observa en las energías de la primera ionización conforme se desciende por los elementos del grupo 7A? Explique la relación entre esta tendencia y la variación que acusan los radios atómicos. (b) ¿Qué tendencia se observa en las energías de la primera ionización conforme se avanza por el cuarto periodo de K a Kr? Compare esta tendencia con la que acusan los radios atómicos.
- 7.35** Con base en sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál átomo de los pares siguientes tendrá la energía de primera ionización más grande: (a) O, Ne; (b) Mg, Sr; (c) K, Cr; (d) Br, Sb; (e) Ga, Ge.
- 7.36** Para cada uno de los pares siguientes, indique cuál elemento tiene la energía de primera ionización más grande: (a) Sr, Cd; (b) Si, C; (c) In, I; (d) Sn, Xe. (En cada caso, proporcione una explicación en términos de configuración electrónica y carga nuclear efectiva.)
- 7.37** Escriba la configuración electrónica de los iones siguientes: (a)  $\text{Sb}^{3+}$ ; (b)  $\text{Ga}^+$ ; (c)  $\text{P}^{3-}$ ; (d)  $\text{Cr}^{3+}$ ; (e)  $\text{Zn}^{2+}$ ; (f)  $\text{Ag}^+$ .
- 7.38** Escriba la configuración electrónica de los iones siguientes y determine cuáles tienen configuración de gas noble: (a)  $\text{Mn}^{3+}$ ; (b)  $\text{Se}^{2-}$ ; (c)  $\text{Sc}^{3+}$ ; (d)  $\text{Ru}^{2+}$ ; (e)  $\text{Tl}^+$ ; (f)  $\text{Au}^+$ .
- 7.39** Escriba la configuración electrónica de (a) el ion  $\text{Co}^{2+}$  y (b) el ion  $\text{In}^+$ . ¿Cuántos electrones no apareados contiene cada uno?
- 7.40** Identifique el elemento cuyos iones tienen las configuraciones electrónicas siguientes: (a) Un ion  $3+$  con  $[\text{Ar}]3d^3$ ; (b) un ion  $2+$  con  $[\text{Kr}]4d^{10}4s^2$ . ¿Cuántos electrones no apareados contiene cada ion?
- 7.41** Escriba ecuaciones, anotando configuraciones electrónicas debajo de las especies participantes, que expliquen la diferencia entre la energía de la primera ionización de  $\text{Se}(g)$  y la afinidad electrónica de  $\text{Se}(g)$ .
- 7.42** Mientras que la afinidad electrónica del bromo es una cantidad negativa, la de Kr es positiva. Use las configuraciones electrónicas de los dos elementos para explicar la diferencia.
- 7.43** La afinidad electrónica del litio es un valor negativo, en tanto que la del berilio es un valor positivo. Explique esta observación utilizando configuraciones electrónicas.
- [7.44]** Escriba una ecuación para el proceso que corresponde a la afinidad electrónica del ion  $\text{Mg}^+$ . Escriba también las configuraciones electrónicas de las especies que intervienen. ¿A qué proceso corresponde esta ecuación de afinidad electrónica? ¿Qué magnitud tiene el cambio de energía en el proceso? (*Sugerencia:* La solución está en la tabla 7.2.)

### Propiedades de los metales y no metales

- 7.45** ¿Qué relación hay entre el carácter metálico y la primera energía de ionización?
- 7.46** Acomode los siguientes elementos sólidos puros en orden de conductividad eléctrica creciente: P, Ag y Sb. Explique el razonamiento que utilizó.
- 7.47** Para cada uno de los pares siguientes, ¿cuál elemento tendrá mayor carácter metálico: (a) Li o Be; (b) Li o Na; (c) Sn o P; (d) Al o B?
- 7.48** (a) ¿Qué datos puede citar de este capítulo para apoyar una predicción en el sentido de que el carácter metálico de los elementos del grupo 5A aumenta al incrementar el número atómico? (b) El carácter no metálico es lo contrario del carácter metálico, así que disminuye al aumentar el carácter metálico. Ordene los elementos que siguen de menor a mayor carácter no metálico: Se, Ag, Sn, F y C.
- 7.49** Prediga si cada uno de los óxidos siguientes es iónico o molecular:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{XeO}_3$ . Explique sus decisiones.
- 7.50** Cuando los óxidos metálicos reaccionan con agua, el oxígeno generalmente pasa a formar parte del ion hidróxido, que se separa del metal. En contraste, cuando los óxidos no metálicos reaccionan con agua, el oxígeno sigue formando parte de la especie no metálica. (Por ejemplo, cuando  $\text{CO}_2$  reacciona con agua, el oxígeno sigue unido al carbono en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .) (a) Dé dos ejemplos de metales y dos de no metales para apoyar estas generalizaciones. (b) ¿Qué relación hay entre este comportamiento contrastante de los óxidos metálicos y no metálicos y las energías de ionización?
- 7.51** (a) ¿Qué significan los términos *óxido ácido* y *óxido básico*? (b) ¿Cómo podemos predecir si un óxido va a ser ácido o básico, con base en su composición?
- 7.52** Acomode los siguientes óxidos en orden de acidez creciente:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- 7.53** Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: (a) óxido de bario con agua; (b) óxido de hierro(II) con ácido perclórico; (c) trióxido de azufre con agua; (d) dióxido de carbono con hidróxido de sodio acuoso.
- 7.54** Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: (a) óxido de potasio con agua; (b) trióxido de difósforo con agua; (c) óxido de cromo(III) con ácido clorhídrico diluido; (d) dióxido de selenio con hidróxido de potasio acuoso.

### Tendencias de grupo en metales y no metales

- 7.55** Compare los elementos sodio y magnesio con respecto a las propiedades siguientes: (a) configuración electrónica; (b) carga iónica más común; (c) primera energía de ionización; (d) reactividad ante el agua; (e) radio atómico. Explique las diferencias entre los dos elementos.
- 7.56** (a) Compare las configuraciones electrónicas y radios atómicos (véase la figura 7.5) del rubidio y la plata. ¿En qué

se parecen sus configuraciones electrónicas? Explique las diferencias entre los radios de los dos elementos. **(b)** Al igual que el rubidio, la plata se encuentra comúnmente como ion  $1+$ ,  $\text{Ag}^+$ . Sin embargo, la plata es mucho menos reactiva. Explique estas observaciones.

- 7.57 (a)** ¿Por qué el calcio generalmente es más reactivo que el magnesio? **(b)** ¿Por qué el calcio generalmente es menos reactivo que el potasio?
- 7.58 (a)** ¿Por qué el cesio es más reactivo que el litio ante el agua? **(b)** Uno de los metales alcalinos reacciona con oxígeno para formar una sustancia blanca sólida. Cuando esa sustancia se disuelve en agua, la disolución da positivo en una prueba para detectar peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cuando la disolución se prueba en la flama de un mechero, se produce una flama morada. ¿Qué identidad podría tener el metal? **(c)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la sustancia blanca con agua.
- 7.59** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: **(a)** Se quema potasio metálico en una atmósfera de cloro gaseoso. **(b)** Se agrega óxido de estroncio a agua. **(c)** Una superficie limpia de litio metálico se expone a oxígeno gaseoso. **(d)** Sodio metálico reacciona con azufre fundido.
- 7.60** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: **(a)** Se añade potasio al agua. **(b)** Se añade bario al agua. **(c)** Se calienta litio en nitrógeno para formar nitruro de litio. **(d)** Se quema magnesio en oxígeno.
- 7.61** Explique, en términos de configuraciones electrónicas, por qué el hidrógeno exhibe propiedades similares tanto a las del Li como a las del F.
- 7.62 (a)** Como se describió en la Sección 7.7, los metales alcalinos reaccionan con hidrógeno para formar hidruros y reaccionan con halógenos —por ejemplo, flúor— para formar halogenuros. Compare los papeles del hidrógeno y del halógeno en estas reacciones. ¿En qué se parecen las formas del hidrógeno y el halógeno en los productos? Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción de flúor con calcio y para la reacción de hidrógeno con calcio. ¿Qué similitudes hay entre los productos de estas reacciones?
- 7.63** Compare los elementos flúor y cloro con respecto a las propiedades siguientes: **(a)** configuración electrónica; **(b)** carga iónica más común; **(c)** energía de la primera ionización; **(d)** reactividad ante el agua; **(e)** afinidad electrónica; **(f)** radio atómico. Explique las diferencias entre los dos elementos.
- 7.64** Poco se sabe acerca de las propiedades del astato, At, por su rareza y su intensa radiactividad. No obstante, podemos predecir muchas de sus propiedades. **(a)** ¿Cree que el elemento sea gas, líquido o sólido a temperatura ambiente? Explique. **(b)** ¿Qué fórmula química tiene el compuesto que forma con el Na?
- 7.65** Hasta principios de los años sesenta, los elementos del grupo 8A se conocían como gases inertes. ¿Por qué se les dio ese nombre? ¿Por qué no es apropiado?
- 7.66 (a)** Explique la tendencia de las reactividades de los gases nobles con el flúor. **(b)** ¿Por qué no existe un patrón comparable de reactividad con el cloro?
- 7.67** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: **(a)** El ozono se descompone para dar dióxígeno. **(b)** El xenón reacciona con flúor. (Escriba tres ecuaciones distintas.) **(c)** El azufre reacciona con hidrógeno gaseoso. **(d)** El flúor reacciona con agua.
- 7.68** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: **(a)** El cloro reacciona con agua. **(b)** El bario metálico se calienta en una atmósfera de hidrógeno gaseoso. **(c)** El litio reacciona con azufre. **(d)** El flúor reacciona con magnesio metálico.
- 7.69 (a)** ¿Cuál esperaría usted que fuera mejor conductor de la electricidad, el telurio o el yodo? **(b)** ¿Qué diferencia hay entre una molécula de azufre (en su forma más común a temperatura ambiente) y una molécula de oxígeno? **(c)** ¿Por qué el cloro generalmente es más reactivo que el bromo?
- 7.70 (a)** El azufre reacciona con el flúor en condiciones apropiadas para formar  $\text{SF}_4(\text{g})$ . Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. **(b)** Dé los nombres y fórmulas de los alótropos del oxígeno. **(c)** ¿Por qué no sería aconsejable guardar flúor gaseoso en un recipiente de vidrio de sílice (hecho principalmente de  $\text{SiO}_2$ )?

### Ejercicios adicionales

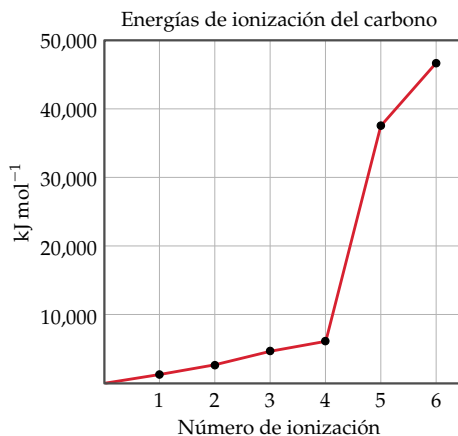
- 7.71** Considere los elementos estables hasta el bismuto ( $Z = 83$ ). ¿En cuántos casos los pesos atómicos de los elementos están en orden inverso respecto a los números atómicos de los elementos? ¿Cómo explica esos casos?
- 7.72** En 1871, Mendeleev predijo la existencia de un elemento al que llamó eka-aluminio, que tendría las propiedades siguientes: peso atómico de aproximadamente 68 uma, densidad aproximada de  $5.9 \text{ g/cm}^3$ , bajo punto de fusión, alto punto de ebullición y óxido con estequiometría  $\text{M}_2\text{O}_3$ . **(a)** En 1875, se descubrió el elemento predicho por Mendeleev. ¿Con qué nombre se conoce dicho elemento? **(b)** Utilice una referencia como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* o *WebElements.com* para comprobar la exactitud de las predicciones de Mendeleev.
- 7.73** Los átomos e iones  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^{2+}$  y  $\text{Si}^{3+}$  son isoelectrónicos. **(a)** En cuál de ellos la carga nuclear efectiva que actúa sobre el electrón más exterior es la más pequeña? **(b)** ¿En cuál es la más grande? **(c)** ¿Cómo apoyan tu respuesta los datos de la tabla 7.2?
- 7.74 (a)** Si los electrones internos escudaran de forma totalmente eficaz a los electrones de valencia de la carga cabal del núcleo, y los electrones de valencia no se escudaran mutuamente, ¿qué carga nuclear efectiva actuaría sobre los electrones de valencia del P? **(b)** Ciertos cálculos detallados indican que la carga nuclear efectiva es de  $5.6+$  para los electrones  $3s$  y  $4.9+$  para los electrones  $3p$ . ¿Por qué son diferentes los valores para los electrones  $3s$  y  $3p$ ? **(c)** Si se quita un solo electrón a un átomo de P, de qué orbital provendrá? Explique.

- 7.75 Al avanzar en un periodo de la tabla periódica, ¿por qué el tamaño de los elementos de transición cambia más gradualmente que el de los elementos representativos?
- 7.76 Con base en los datos de la figura 7.5, prediga las distancias de enlace en (a)  $\text{MoF}_6$ ; (b)  $\text{SF}_6$ ; (c)  $\text{ClF}$ .
- 7.77 Es posible producir compuestos de la forma  $\text{GeCl}_2\text{H}_3$ ,  $\text{GeCl}_2\text{H}_2$  y  $\text{GeCl}_3\text{H}$ . ¿Qué valores predice para las longitudes de los enlaces  $\text{Ge}-\text{H}$  y  $\text{Ge}-\text{Cl}$  en esos compuestos?
- 7.78 Casi toda la masa de un átomo está en el núcleo, que tiene un radio muy pequeño. Cuando los átomos se enlazan (por ejemplo, dos átomos de flúor en  $\text{F}_2$ ), ¿por qué la distancia que separa los núcleos es mucho mayor que los radios de los núcleos?
- 7.79 En la tabla que sigue vemos que el aumento de radio atómico entre el Zr y el Hf es menor que entre el Y y el La. Sugiera una explicación de este efecto.

#### Radios atómicos (Å)

Sc	1.44	Ti	1.36
Y	1.62	Zr	1.48
La	1.69	Hf	1.50

- 7.80 Explique la variación en las energías de ionización del carbono, que se muestra en esta gráfica:



- [7.81] He aquí los radios atómicos e iónicos ( $2+$ ) del calcio y el zinc:

#### Radios (Å)

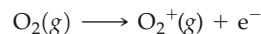
Ca	1.74	$\text{Ca}^{2+}$	0.99
Zn	1.31	$\text{Zn}^{2+}$	0.74

- (a) Explique por qué en los dos casos el radio iónico es menor que el radio atómico. (b) ¿Por qué el radio atómico del calcio es mayor que el del zinc? (c) Sugiera una razón por la que la diferencia en los radios iónicos es mucho menor que la diferencia en los radios atómicos.
- 7.82 ¿Qué relación hay entre la energía de ionización de un anión con carga  $1-$ , como el  $\text{F}^-$ , y la afinidad electrónica del átomo neutro, F?

- 7.83 ¿Está de acuerdo con esta afirmación? "La afinidad electrónica de un átomo tiene un valor negativo cuando los electrones más exteriores se escudan unos a otros del núcleo de forma incompleta." Si no, modifíquela para que sea más correcta en su opinión. Utilice la afirmación tal como está, o su afirmación modificada, para explicar por qué la afinidad electrónica del bromo es de  $-325 \text{ kJ/mol}$  y la de su vecino Kr es  $>0$ .
- 7.84 Use diagramas de orbitales para ilustrar lo que sucede cuando un átomo de oxígeno gana dos electrones. ¿Por qué es extremadamente difícil añadir un tercer electrón al átomo?
- [7.85] Con base en las configuraciones electrónicas, explique las observaciones siguientes: (a) La energía de la primera ionización del fósforo es mayor que la del azufre. (b) La afinidad electrónica del nitrógeno es menor (menos negativa) que la del carbono y la del oxígeno. (c) La energía de la segunda ionización del oxígeno es mayor que la del flúor. (d) La energía de la tercera ionización del manganeso es mayor que la del cromo y la del hierro.
- 7.86 La tabla que sigue da las afinidades electrónicas, en  $\text{kJ/mol}$ , para los metales del grupo 1B y del grupo 2B:

Cu	Zn
-119	$>0$
Ag	Cd
-126	$>0$
Au	Hg
-223	$>0$

- (a) ¿Por qué son mayores que cero las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 2B? (b) ¿Por qué las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 1B se vuelven más negativas conforme se desciende en el grupo? (Sugerencia: Examine las tendencias en la afinidad electrónica de otros grupos conforme se desciende en la tabla periódica.)
- 7.87 El hidrógeno es un elemento singular porque se comporta en ciertos sentidos como un metal alcalino, y en otros, como un no metal. Sus propiedades pueden explicarse en parte por su configuración electrónica y por los valores de su energía de ionización y su afinidad electrónica. (a) Explique por qué la afinidad electrónica del hidrógeno está mucho más cerca de los valores para los elementos alcalinos que de los valores para los halógenos. (b) ¿Es verdad esta afirmación? "El hidrógeno tiene el radio atómico de enlace más pequeño de todos los elementos que forman compuestos químicos." Si no, corríjalo. Si es verdad, explíquela en términos de configuraciones electrónicas. (c) Explique por qué la energía de ionización del hidrógeno es más cercana a los valores para los halógenos que a los valores para los metales alcalinos.
- [7.88] La energía de primera ionización de la molécula de oxígeno es la energía requerida para el proceso siguiente:



La energía necesaria para este proceso es de  $1175 \text{ kJ/mol}$ , muy similar a la energía de la primera ionización de Xe. ¿Cabe esperar que el  $\text{O}_2$  reaccione con el  $\text{F}_2$ ? Si es así, sugiera un producto o productos de esta reacción.

- 7.89** Con base en lo que leyó en este capítulo, ordene las siguientes sustancias de menor a mayor punto de fusión: K, Br<sub>2</sub>, Mg y O<sub>2</sub>. Explique los factores que determinan el orden.
- 7.90** Use las afinidades electrónicas, energías de ionización y cargas nucleares de los átomos para explicar las comparaciones siguientes: **(a)** El litio forma Li<sub>2</sub>O con el oxígeno, LiF con el flúor. **(b)** El flúor tiene menor radio atómico que el oxígeno. **(c)** El flúor es un no metal más reactivo que el oxígeno.
- [7.91]** Hay ciertas similitudes entre las propiedades del primer miembro de cualquier familia periódica y las del elemento situado abajo de él y a la derecha en la tabla periódica. Por ejemplo, en ciertas cosas Li se parece a Mg, Be se parece a Al, etc. Esta observación se conoce como la relación diagonal. En términos de lo que hemos estudiado en este capítulo, ofrezca una posible explicación de esta relación.
- [7.92]** Todos los elementos que están hasta abajo en los grupos 1A, 2A, 6A, 7A y 8A —Fr, Ra, Po, At y Rn— son radiactivos. Por ello, se sabe mucho menos acerca de sus propiedades físicas y químicas que de las de los elementos que están más arriba. Con base en lo que hemos visto en este capítulo, ¿cuál de esos cinco elementos esperaría usted **(a)** que tuviera el carácter más metálico; **(b)** que tuviera el carácter menos metálico (esto es, más no metálico); **(c)** que tuviera la energía de primera ionización más grande; **(d)** que tuviera la energía de primera ionización más pequeña; **(e)** que tuviera la afinidad electrónica más grande (más negativa); **(f)** que tuviera el radio atómico más grande; **(g)** que se pareciera menos físicamente al elemento inmediatamente arriba de él; **(h)** que tuviera el punto de fusión más alto; **(i)** que reaccionara más exotérmicamente con agua?
- [7.93]** Un historiador descubre un cuaderno del siglo XIX en el que se anotaron, con fecha de 1822, ciertas observaciones acerca de una sustancia que se creía era un nuevo elemento. He aquí algunos de esos datos: dúctil, de color blanco plateado y aspecto metálico. Más blando que el plomo. No reacciona con el agua. Estable en aire. Punto de fusión: 153°C. Densidad: 7.3 g/cm<sup>3</sup>. Conductividad eléctrica: el 20% de la del cobre. Dureza: aproximadamente 1% de la del hierro. Cuando 4.20 g de la sustancia se calienta en un exceso de oxígeno, se forma 5.08 g de un sólido blanco, que puede sublimarse calentándolo a más de 800°C. **(a)** Utilizando información del texto y de un manual de química, y haciendo concesiones por las posibles variaciones entre las cifras informadas y los valores actuales, identifique el elemento. **(b)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción con oxígeno. **(c)** A juzgar por la figura 7.2, ¿ese investigador del siglo XIX podría haber sido el primero en descubrir el nuevo elemento?
- [7.94]** Hace poco se descubrió que muchos compuestos orgánicos que contienen cloro, entre ellos las dioxinas, que se pensaba eran sustancias totalmente artificiales, se forman en procesos naturales. Se conocen más de 3000 compuestos organohalogenados naturales, que en su mayor parte contienen cloro o bromo. Estos compuestos, en los que el halógeno está unido al carbono, son casi en su totalidad materiales no iónicos. ¿Por qué esos materiales por lo regular no son iónicos, a diferencia de los compuestos halogenados inorgánicos, más abundantes, que se encuentran en la naturaleza?

### Ejercicios integradores

- [7.95]** Moseley estableció el concepto de número atómico estudiando los rayos X emitidos por los elementos. Los rayos X emitidos por algunos elementos tienen las longitudes de onda siguientes:

Elemento	Longitud de onda (Å)
Ne	14.610
Ca	3.358
Zn	1.435
Zr	0.786
Sn	0.491

**(a)** Calcule la frecuencia,  $\nu$ , de los rayos X emitidos por cada uno de los elementos, en Hz. **(b)** Utilizando papel para graficación (o software para computadora apropiado) grafique la raíz cuadrada de  $\nu$  contra el número atómico del elemento. ¿Qué observa en la gráfica? **(c)** Explique cómo la curva de la parte (b) permitió a Moseley predecir la existencia de elementos aún no descubiertos. **(d)** Utilice el resultado de la parte (b) para predecir la longitud de onda de los rayos X emitidos por el hierro. **(e)** Cierta elemento emite rayos X con una longitud de onda de 0.980 Å. ¿De qué elemento cree usted que se trate?

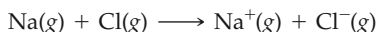
- [7.96]** **(a)** Escriba la configuración electrónica del Li y estime la carga nuclear efectiva que experimenta su electrón de valencia. **(b)** La energía de un electrón en un átomo o ion

de un solo electrón es  $(-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{Z^2}{n^2} \right)$ , donde  $Z$

es la carga nuclear y  $n$  es el número cuántico principal del electrón. Estime la primera energía de ionización del Li. **(c)** Compare el resultado de su cálculo con el valor informado en la tabla 7.4, y explique la diferencia. **(d)** ¿Qué valor de la carga nuclear efectiva da el valor correcto de la energía de ionización? ¿Concuerda esto con su explicación en (c)?

- [7.97]** Una forma de medir las energías de ionización es la espectroscopia de fotoelectrones (PES), una técnica basada en el efecto fotoeléctrico.  $\infty$  (Sección 6.2) En PES, se hace incidir luz monocromática sobre una muestra, y la luz causa la expulsión de electrones. Se mide la energía cinética de los electrones expulsados. La diferencia entre la energía de los fotones y la energía cinética de los electrones corresponde a la energía requerida para eliminar los electrones, esto es, la energía de ionización. Supongamos que se realiza un experimento de PES en el que se irradia vapor de mercurio con luz ultravioleta de longitud de onda de 58.4 nm. **(a)** Calcule la energía de un fotón de esta luz, en eV. **(b)** Escriba una ecuación que muestre el proceso correspondiente a la energía de primera ionización del Hg. **(c)** Se mide la energía cinética de los electrones expulsados, y resulta ser de 10.75 eV. Calcule la energía de primera ionización del Hg en kJ/mol. **(d)** Consultando a la figura 7.10, determine cuál de los elementos halógenos tiene su energía de primera ionización más cercana a la del mercurio.

7.98 Considere la transferencia en fase gaseosa de un electrón de un átomo de sodio a uno de cloro:



(a) Escriba esta reacción como la suma de dos reacciones, una relacionada con una energía de ionización y otra relacionada con una afinidad electrónica. (b) Utilice el resultado de la parte (a), los datos de este capítulo y la ley de Hess para calcular la entalpía de la reacción anterior. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (c) La reacción entre sodio metálico y cloro gaseoso es altamente exotérmica y produce  $\text{NaCl}(s)$ , cuya estructura vimos en la sección 2.6. Comente acerca de esta observación en relación con la entalpía calculada para la reacción en fase gaseosa antes mencionada.

[7.99] Cuando se quema magnesio metálico en aire (Figura 3.6), se obtienen dos productos. Uno es óxido de magnesio,  $\text{MgO}$ . El otro es el producto de la reacción entre  $\text{Mg}$  y nitrógeno molecular, el nitruro de magnesio. Cuando se agrega agua al nitruro de magnesio, éste reacciona para formar óxido de magnesio y amoníaco gaseoso. (a) Con base en la carga del ion nitruro (Tabla 2.5), prediga la fórmula del nitruro de magnesio. (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el nitruro de magnesio y agua. ¿Qué fuerza impulsa esta reacción? (c) En un experimento, un trozo de cinta de magnesio se quema en aire en un crisol. La masa de la mezcla de  $\text{MgO}$  y nitruro de magnesio después de la combustión es de 0.470 g. Se agrega agua al crisol, ocurre otra reacción, y el crisol se calienta hasta sequedad. El producto final es 0.486 g de  $\text{MgO}$ . Calcule el porcentaje en masa de nitruro de magnesio en la mezcla

obtenida después de la combustión inicial. (d) También se puede formar nitruro de magnesio por la reacción entre el metal y amoníaco a alta temperatura. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Si 6.3 g de cinta de  $\text{Mg}$  reacciona con 2.57 g de  $\text{NH}_3(g)$  y la reacción es total, ¿Cuál componente es el reactivo limitante? ¿Qué masa de  $\text{H}_2(g)$  se forma en la reacción? (e) La entalpía estándar de formación del nitruro de magnesio sólido es  $-461.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule el cambio estándar de entalpía para la reacción entre magnesio metálico y amoníaco gaseoso.

7.100 (a) La longitud experimental del enlace  $\text{Bi}-\text{Br}$  en el tribromuro de bismuto,  $\text{BiBr}_3$ , es de 2.63 Å. Con base en este valor y los datos de la figura 7.5, prediga el radio atómico del Bi. (b) El tribromuro de bismuto es soluble en una disolución ácida. Se forma tratando óxido de bismuto(III) sólido con ácido bromhídrico acuoso. Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. (c) Si bien el óxido de bismuto(III) es soluble en soluciones ácidas, es insoluble en soluciones básicas, como  $\text{NaOH}(ac)$ . Con base en estas propiedades, ¿el bismuto se caracteriza como metal, metaloide o no metal? (d) Si se trata bismuto con flúor gaseoso se forma  $\text{BiF}_5$ . Utilice la configuración electrónica del Bi para explicar la formación de un compuesto con esta fórmula. (e) Si bien es posible formar  $\text{BiF}_5$  como acabamos de describir, no se conocen pentahalogenuros de bismuto con los otros halógenos. Explique por qué podría formarse el pentahalogenuro con flúor, pero no con los demás halógenos. ¿Qué relación hay entre el comportamiento del bismuto y el hecho de que el xenón actúa con el flúor para formar compuestos, pero no con los otros halógenos?



## Ejercicios con el CD-ROM

7.101 El vídeo **Tendencias periódicas: radios atómicos (Periodic Trends: Atomic Radii, eCapítulo 7.3)** describe las tendencias en los tamaños de los átomos en la tabla periódica: de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. (a) ¿Qué factores influyen en el radio atómico? (b) Con base en los factores que influyen en el radio atómico, explique por qué el radio del galio es menor que el del aluminio.

7.102 El vídeo **Ganancia y pérdida de electrones (Electron Gain and Loss, eCapítulo 7.3)** ilustra la forma en que la adición o sustracción de un electrón afecta el tamaño de un átomo. La primera ionización del aluminio produce el ion  $\text{Al}^+$ , que es menor que el átomo neutro de Al. La segunda ionización del aluminio produce el ion  $\text{Al}^{2+}$ , que es más pequeño aún. La tercera ionización del aluminio produce el ion  $\text{Al}^{3+}$ , y el catión  $3+$  es más pequeño aún que el catión  $2+$ . De las ionizaciones primera, segunda y tercera, ¿cuál cabría esperar que cause el mayor cambio de tamaño? Explique su razonamiento.

7.103 Según la información dada en el vídeo **Tendencias periódicas: energía de ionización (Periodic Trends: Ionization Energy, eCapítulo 7.4)**, cabría esperar que el flúor y el cloro tengan dos de las energías de ionización más altas de los ele-

mentos representativos. Explique por qué esos dos elementos casi siempre se encuentran en la Naturaleza como iones.

7.104 Aunque el vídeo **Tendencias periódicas: energía de ionización (Periodic Trends: Ionization Energy, eCapítulo 7.4)** muestra tendencias claras en las magnitudes de las energías de primera ionización, se puede apreciar que la tendencia de izquierda a derecha en la tabla periódica no es uniforme. (a) Explique esto con base en configuraciones electrónicas. (b) Para cada par, prediga cuál tiene la energía de primera ionización más alta: N, O; Be, B; Ca, Ga; P, S.

7.105 (a) Utilizando la actividad **Gráfica de energía de ionización (Ionization Energy Graph, eCapítulo 7.4)**, haga una gráfica de energías de primera ionización contra el número atómico para los elementos del Na al Si. (Grafique el número atómico en el eje  $x$  y los valores de  $I_1$  en el eje  $y$ .) (b) Utilizando los datos de la tabla 7.2 y la actividad **Gráfica de energía de ionización**, haga una gráfica de  $I_1$  para el Na,  $I_2$  para el Mg,  $I_3$  para el Al e  $I_4$  para Si. (Grafique el número atómico en el eje  $x$  y el valor correspondiente de  $I$  en el eje  $y$ .) (c) Compare las dos curvas. ¿La forma de la segunda curva es diferente de la primera? Si así es, explique por qué.

- 7.106** (a) ¿Qué sucede con el tamaño del átomo de cloro en el vídeo **Energía de ionización (Ionization Energy, eCapítulo 7.4)** cuando se le quita el primer electrón? (b) ¿Cómo explica este cambio de tamaño? (c) Con base en su respuesta a la parte (b), ¿cómo esperaría que cambie el tamaño del átomo de cloro si se *agrega* un electrón, en vez de quitarse?
- 7.107** Con base en la información del vídeo **Tendencias periódicas: comportamiento ácido-base de los óxidos (Periodic Trends: Acid/Base Behavior of Oxides, eCapítulo 7.6)**, ¿cuáles de los compuestos siguientes esperaría que forma-
- ran una disolución básica con agua: NaO; NO; N<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub>? (b) ¿Cuál óxido de cada par produciría la disolución más ácida y por qué? CO<sub>2</sub>, CO; NO, N<sub>2</sub>O; N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- 7.108** Véase el vídeo **Sodio y potasio en agua (Sodium, and potassium in water, eCapítulo 7.7)** y tome nota de las diferencias entre las dos reacciones que se muestran. (a) ¿Qué propiedad de los elementos en cuestión da lugar a las diferencias observadas? (b) ¿Cómo esperaría que la reacción entre el Rb y el agua difiera de las reacciones de la demostración? Describa lo que esperaría que sucediera.



# Capítulo 8

## Conceptos básicos de los enlaces químicos

El oxígeno, el nitrógeno, el ozono y el vapor de agua son especies moleculares pequeñas, con enlaces covalentes, que se encuentran en la atmósfera terrestre.



- 8.1 Enlaces químicos, símbolos de Lewis y la regla del octeto
- 8.2 Enlaces iónicos
- 8.3 Enlaces covalentes
- 8.4 Polaridad de los enlaces y electronegatividad
- 8.5 Cómo dibujar estructuras de Lewis
- 8.6 Estructuras de resonancia
- 8.7 Excepciones a la regla del octeto
- 8.8 Fuerza de los enlaces covalentes

**EN LA MESA** de casi todas las cafeterías encontramos dos sustancias cristalinas blancas: sal de mesa y azúcar granulada. A pesar de su aspecto tan similar, la sal y el azúcar son muy diferentes en su composición química. La sal de mesa es cloruro de sodio, NaCl, que consiste en iones sodio,  $\text{Na}^+$ , y iones cloruro,  $\text{Cl}^-$ . La estructura se mantiene gracias a las atracciones entre los iones de carga opuesta, que llamamos *enlaces iónicos*. El azúcar granulada, en cambio, no contiene iones; consta de moléculas de sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , en las que atracciones llamadas *enlaces covalentes* mantienen unidos los átomos. Una consecuencia de la diferencia entre los tipos de enlaces en la sal y el azúcar es su distinto comportamiento en agua: el NaCl se disuelve en agua para producir iones en disolución (el NaCl es un electrólito), mientras la sacarosa se disuelve en agua para dar moléculas acuosas de  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (la sacarosa es un no electrólito).

∞ (Sección 4.2)

Las propiedades de las sustancias dependen en gran medida de los *enlaces químicos* que mantienen unidos sus átomos. ¿Qué determina el tipo de enlaces en cada sustancia, y cómo es que las características de esos enlaces originan diferentes propiedades físicas y químicas? Las claves para contestar la primera pregunta se encuentran en las estructuras electrónicas de los átomos en cuestión, que estudiamos en los capítulos 6 y 7. En este capítulo y en el siguiente examinaremos las relaciones entre la estructura electrónica, las fuerzas de enlace químico y los tipos de enlaces. También veremos cómo las propiedades de las sustancias iónicas y covalentes surgen de las distribuciones de la carga electrónica dentro de los átomos, iones y moléculas.

## ► Lo que veremos ◀

- Iniciaremos con una breve explicación de los tipos de enlaces químicos e introduciremos los *símbolos de Lewis*, una forma de representar los electrones de valencia de los átomos e iones.
- Los *enlaces iónicos* son resultado de la transferencia prácticamente total de uno o más electrones de un átomo a otro. Estudiaremos los aspectos energéticos de la formación de sustancias iónicas y describiremos la *energía de red*.
- En los *enlaces covalentes* se comparten uno o más pares de electrones entre átomos, según sea necesario para lograr un *octeto* de electrones en torno a cada átomo.
- La *electronegatividad* se define como la capacidad de un átomo para atraer electrones hacia sí en una situación de enlace. En general, los pares de electrones se comparten de forma desigual entre átomos con diferente electronegatividad, y esto da origen a los *enlaces covalentes polares*.
- Las estructuras de las moléculas con enlaces covalentes se pueden representar con *estructuras de Lewis*, que son extensiones de los símbolos de Lewis para los átomos.
- Es posible asignar *cargas formales* a los átomos en las moléculas, siguiendo reglas sencillas.
- Podría ser posible dibujar más de una estructura de Lewis equivalente para una molécula o ion poliatómico. En tales casos, la estructura real es una combinación de dos o más estructuras de Lewis, llamadas *estructuras de resonancia*.
- Entre las *excepciones a la regla del octeto* están unos casos relativamente raros en los que hay menos de 8 electrones en los orbitales de la capa de valencia. En contraste, la mejor forma de describir las estructuras de muchos compuestos de los elementos de la tercera fila y más pesados es suponiendo que los orbitales de capa de valencia contienen más de un octeto de electrones.
- La fuerza de los enlaces covalentes varía al variar el número de pares de electrones compartidos, además de otros factores. Podemos usar valores de *entalpía media de enlace* para estimar las entalpías de reacción en los casos en que no se cuenta con datos termodinámicos, como calores de formación.

## 8.1 Enlaces químicos, símbolos de Lewis y la regla del octeto

Siempre que átomos o iones se unen fuertemente unos a otros, decimos que hay un **enlace químico** entre ellos. Hay tres tipos generales de enlaces químicos: iónicos, covalentes y metálicos. En la figura 8.1 se muestran ejemplos de sustancias en las que encontramos estos tipos de fuerzas de atracción.

El término **enlace iónico** se refiere a las fuerzas electrostáticas que existen entre iones con carga opuesta. Los iones podrían formarse a partir de átomos por la transferencia de uno o más electrones de un átomo a otro. Las sustancias iónicas casi siempre son el resultado de la interacción entre metales de la extrema izquierda de la tabla periódica y no metales de la extrema derecha (excluidos los gases nobles, grupo 8A). Veremos los enlaces iónicos en la Sección 8.2.

Un **enlace covalente** es el resultado de compartir electrones entre dos átomos. Los ejemplos más conocidos de enlaces covalentes se observan en las interacciones de los elementos no metálicos entre sí. Dedicaremos gran parte de este capítulo y el siguiente a describir y entender los enlaces covalentes.

Los **enlaces metálicos** se encuentran en metales como cobre, hierro y aluminio. En los metales, cada átomo está unido a varios átomos vecinos. Los electrones de enlace tienen relativa libertad para moverse dentro de toda la estructura tridimensional del metal. Los enlaces metálicos dan pie a propiedades metálicas típicas como elevada conductividad eléctrica y lustre. Examinaremos estos enlaces en el capítulo 23.



▲ **Figura 8.1** Ejemplos de sustancias en las que se encuentran enlaces (a) iónicos, (b) covalentes y (c) metálicos.

### Símbolos de Lewis

Los electrones que participan en los enlaces químicos se denominan *electrones de valencia*: los que residen en la capa exterior incompleta de los átomos. ∞ (Sección 6.8) El químico estadounidense G. N. Lewis (1875-1946) sugirió una forma sencilla de representar los electrones de valencia de los átomos y de seguirles la pista durante la formación de enlaces, utilizando lo que ahora se conoce como símbolos de electrón-punto de Lewis o simplemente símbolos de Lewis. El **símbolo de Lewis** para un elemento consiste en el símbolo químico del elemento más un punto por cada electrón de valencia. Por ejemplo, el azufre tiene la configuración electrónica  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ ; por tanto, su símbolo de Lewis muestra seis electrones de valencia:



Los puntos se colocan en los cuatro lados del símbolo atómico: arriba, abajo, a la izquierda y a la derecha. Cada lado puede dar cabida a dos electrones como máximo. Los cuatro lados del símbolo son equivalentes; la colocación de dos electrones en un lado o de uno a cada lado es arbitraria.

Las configuraciones electrónicas y los símbolos de Lewis de los elementos representativos de las filas segunda y tercera de la tabla periódica se muestran en la tabla 8.1. Obsérvese que el número de electrones de valencia de cualquier elemento representativo es el mismo que el número de grupo en el que está el elemento en la tabla periódica. Por ejemplo, los símbolos de Lewis para el oxígeno y el azufre, miembros del grupo 6A, tienen seis puntos.

### La regla del octeto

Los átomos con frecuencia ganan, pierden o comparten electrones tratando de alcanzar el mismo número de electrones que los gases nobles más cercanos a ellos en la tabla periódica. Los gases nobles tienen acomodos de electrones muy estables, como revelan sus altas energías de ionización, su baja afinidad por electrones adicionales y su falta general de reactividad química. ∞ (Sección 7.8) Puesto que todos los gases nobles (con excepción del He) tienen ocho electrones de valencia, muchos átomos que sufren reacciones, también terminan con ocho electrones de valencia. Esta observación ha dado lugar a una pauta conocida como **regla del octeto**: *los átomos tienden a ganar, perder o compartir electrones hasta estar rodeados por ocho electrones de valencia*.

Un octeto de electrones consiste en subcapas *s* y *p* llenas de un átomo. En términos de símbolos de Lewis, un octeto puede visualizarse como cuatro pares de

TABLA 8.1 Símbolos de Lewis


Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis
Li	[He]2s <sup>1</sup>	Li·	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	Na·
Be	[He]2s <sup>2</sup>	·Be·	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	·Mg·
B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	·B·	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	·Al·
C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	·C·	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	·Si·
N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	·N·	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	·P·
O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	·O·	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	·S·
F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	·F·	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	·Cl·
Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	·Ne·	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	·Ar·


electrones de valencia dispuestos alrededor del átomo, como en la configuración de Ne en la tabla 8.1. Hay muchas excepciones a la regla del octeto, pero ofrece un marco de referencia útil para introducir muchos conceptos de enlaces importantes.


## 8.2 Enlaces iónicos


Cuando el sodio metálico, Na(s), se pone en contacto con cloro gaseoso, Cl<sub>2</sub>(g), ocurre una reacción violenta (Figura 8.2 ▼). El producto de esta reacción tan exotérmica es cloruro de sodio, NaCl(s):

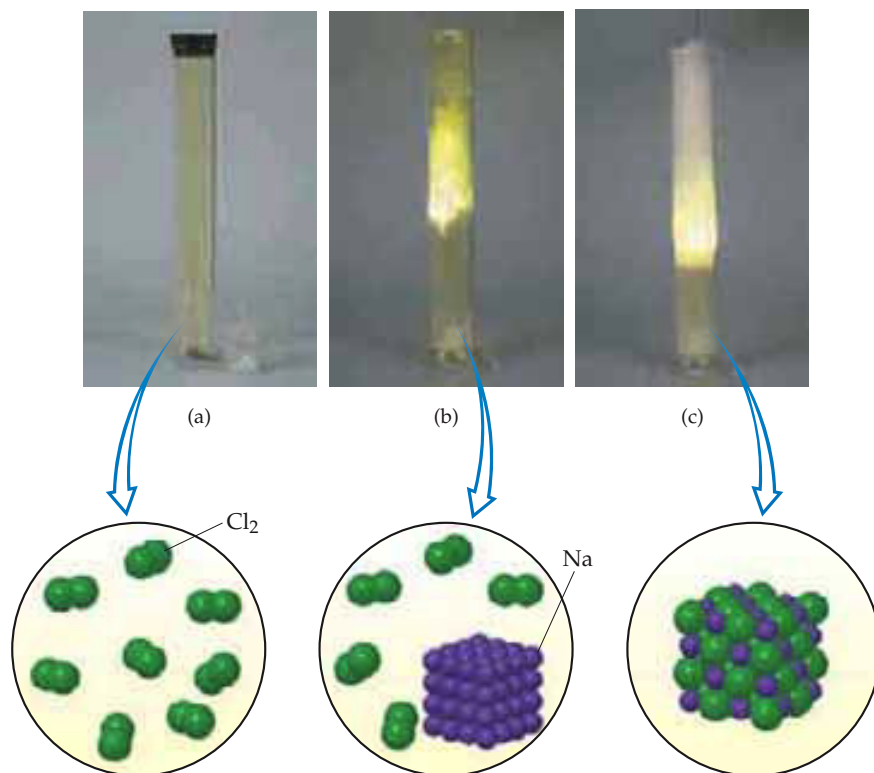


 Ejercicios con el CD-ROM  
Símbolos de puntos de Lewis,  
Regla del octeto  
(Lewis Dot Symbols, Octet Rule)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Símbolos de puntos de Lewis,  
Regla del octeto  
(Lewis Dot Symbols, Octet Rule)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Formación de cloruro de sodio  
(Formation of Sodium Chloride)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Cloruro de sodio  
(Sodium Chloride)



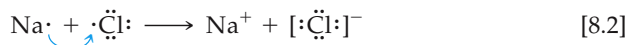
◀ **Figura 8.2** La reacción entre sodio metálico y cloro gaseoso para formar cloruro de sodio. (a) Recipiente de cloro gaseoso (izquierda) y recipiente de sodio metálico (derecha). (b) La formación de NaCl se inicia al agregarse sodio al cloro. (c) La reacción unos cuantos minutos después. La reacción es muy exotérmica, y produce tanto calor como luz.



▲ **Figura 8.3** La estructura cristalina del cloruro de sodio. Cada uno de los iones  $\text{Na}^+$  está rodeado por seis iones  $\text{Cl}^-$ , y cada ion  $\text{Cl}^-$  está rodeado por seis iones  $\text{Na}^+$ .

El cloruro de sodio se compone de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , que están dispuestos en una matriz tridimensional regular, como se muestra en la figura 8.3 ◀.

La formación de  $\text{Na}^+$  a partir de  $\text{Na}$  y de  $\text{Cl}^-$  a partir de  $\text{Cl}_2$  indica que un átomo de sodio perdió un electrón, y que un átomo de cloro lo ganó. Semejante transferencia de electrones para formar iones con carga opuesta ocurre cuando los átomos en cuestión difieren mucho en su atracción por los electrones. El  $\text{NaCl}$  puede considerarse representativo de los compuestos iónicos porque consiste en un metal con baja energía de ionización y un no metal con elevada afinidad por los electrones. ∞ (Secciones 7.4 y 7.5) Si utilizamos símbolos de electrón-punto de Lewis (y mostramos un átomo de cloro en lugar de la molécula de  $\text{Cl}_2$ ), podemos representar esta reacción como sigue:



La flecha indica la transferencia de un electrón del átomo de  $\text{Na}$  al átomo de  $\text{Cl}$ . Cada ion tiene un octeto de electrones. El octeto del  $\text{Na}^+$  está formado por los electrones  $2s^2 2p^6$  que están abajo del solitario electrón de valencia  $3s$  del átomo de sodio. Hemos puesto corchetes alrededor del ion cloruro para subrayar que los ocho electrones se encuentran exclusivamente en el ion  $\text{Cl}^-$ .

### Aspectos energéticos de la formación de enlaces iónicos

Como puede verse en la figura 8.2, la reacción del sodio con el cloro es *muy* exotérmica. De hecho, la ecuación 8.1 es la reacción para la formación del  $\text{NaCl}(s)$  a partir de sus elementos, así que el cambio de entalpía en la reacción es  $\Delta H_f^\circ$  para el  $\text{NaCl}(s)$ . En el apéndice C vemos que el calor de formación de otras sustancias iónicas también es muy negativo. ¿Qué factores hacen que la formación de compuestos iónicos sea tan exotérmica?

En la ecuación 8.2 representamos la formación del  $\text{NaCl}$  como la transferencia de electrones del  $\text{Na}$  al  $\text{Cl}$ . Sin embargo, como vimos cuando estudiamos las energías de ionización, la pérdida de electrones de un átomo siempre es un proceso endotérmico. ∞ (Sección 7.4) La eliminación de un electrón del  $\text{Na}(g)$  para formar el  $\text{Na}^+(g)$  requiere  $496 \text{ kJ/mol}$ . En contraste, cuando un no metal gana un electrón, el proceso generalmente es exotérmico, como se aprecia al examinar las afinidades electrónicas de los elementos. ∞ (Sección 7.5) La adición de un electrón al  $\text{Cl}(g)$  libera  $349 \text{ kJ/mol}$ . Si la transferencia de un electrón de un átomo a otro fuera el único factor para formar un enlace iónico, el proceso global casi nunca sería exotérmico. Por ejemplo, la eliminación de un electrón del  $\text{Na}(g)$  y su adición al  $\text{Cl}(g)$  es un proceso endotérmico que requiere  $496 - 349 = 147 \text{ kJ/mol}$  de energía. Sin embargo, esto supone que los átomos de sodio y de cloro están separados por una distancia infinita.

La razón principal por la que los compuestos iónicos son estables es la atracción entre iones con diferente carga. Esta atracción hace que los iones se junten, con lo que se libera energía y se logra que los iones formen una matriz sólida o red como la que se muestra para el  $\text{NaCl}$  en la figura 8.3. Una medida de la estabilización que se alcanza al disponer iones con cargas opuestas en un sólido iónico está dada por la **energía de red**. La energía de red es la energía necesaria para separar totalmente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos. A fin de visualizar este proceso para el caso del  $\text{NaCl}$ , imaginemos que la estructura que se muestra en la figura 8.3 se expande desde adentro, de modo que las distancias entre los iones aumentan hasta que los iones quedan muy separados. Este proceso requiere  $788 \text{ kJ/mol}$ , que es el valor de la energía de red:



Por tanto, el proceso opuesto, en el que el  $\text{Na}(g)^+$  y el  $\text{Cl}(g)^-$  se juntan para formar  $\text{NaCl}(s)$ , es muy exotérmico ( $\Delta H = -788 \text{ kJ/mol}$ ).

En la tabla 8.2 ► se da la energía de red del  $\text{NaCl}$  y la de otros compuestos iónicos. Todos los valores son positivos y grandes, lo que indica que los iones experimentan una fuerte atracción entre sí en estos sólidos. La energía liberada por la atracción entre iones con carga distinta compensa con creces la naturaleza endotérmica de las energías de ionización y hace que la formación de compuestos iónicos sea un proceso exotérmico. Las fuertes atracciones también hacen que la mayor parte de los materiales iónicos sean duros y quebradizos, con punto de fusión elevado (el  $\text{NaCl}$  se funde a  $801^\circ\text{C}$ ).



Ejercicios con el CD-ROM  
Ley de Coulomb  
(Coulomb's Law)

TABLA 8.2 Energías de red de algunos compuestos iónicos

Compuesto	Energía de red (kJ/mol)	Compuesto	Energía de red (kJ/mol)
LiF	1030	MgCl <sub>2</sub>	2326
LiCl	834	SrCl <sub>2</sub>	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

La magnitud de la energía de red de un sólido depende de las cargas de los iones, sus tamaños y su disposición en el sólido. Ya vimos en el capítulo 5 que la energía potencial de dos partículas cargadas que interactúan está dada por

$$E_{el} = \kappa \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad [8.4]$$

En esta ecuación,  $Q_1$  y  $Q_2$  son las cargas de las partículas,  $d$  es la distancia entre sus centros y  $\kappa$  es una constante,  $8.99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2$ . La ecuación 8.4 indica que la interacción atractiva entre dos iones con carga opuesta aumenta conforme se incrementan las magnitudes de sus cargas y conforme disminuye la distancia entre sus centros. Así, *para un acomodo dado de iones, la energía de red aumenta al incrementarse las cargas de los iones y al disminuir sus radios*. La magnitud de las energías de red depende primordialmente de las cargas iónicas porque la variación de los radios iónicos no abarca un intervalo muy amplio.

### EJERCICIO TIPO 8.1

Sin consultar la tabla 8.2, acomode los compuestos iónicos siguientes en orden de energía de red creciente: NaF, CsI y CaO.

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos determinar cómo la distancia entre los centros de los iones y la magnitud de la carga afectan la energía de red.

**Estrategia:** Utilizaremos la ecuación 8.4 para contestar esta pregunta.

**Resolución:** El NaF consiste en iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{F}^-$ , el CsI, de iones  $\text{Cs}^+$  e  $\text{I}^-$ , y el CaO, de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . Dado que el producto de las cargas,  $Q_1 Q_2$ , aparece en el numerador de la ecuación 8.4, la energía de red aumentará notablemente si las cargas de los iones aumentan. Por tanto, cabe esperar que la energía de red del CaO, que tiene iones  $2+$  y  $2-$ , sea la mayor de las tres.

Las cargas iónicas en el NaF y en el CsI son iguales; por tanto, la diferencia en sus energías de red dependerá de la diferencia en la distancia entre los centros de los iones en sus cristales. Puesto que los tamaños de los iones aumentan al bajar por un grupo en la tabla periódica (Sección 7.3), sabemos que el  $\text{Cs}^+$  es más grande que el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{I}^-$  es más grande que el  $\text{F}^-$ . Por tanto, la distancia entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{F}^-$  en el NaF deberá ser menor que la distancia entre los iones  $\text{Cs}^+$  e  $\text{I}^-$  en el CsI, y la energía de red del NaF deberá ser mayor que la del CsI.

**Comprobación:** La tabla 8.2 confirma que el orden de las energías de red es  $\text{CsI} < \text{NaF} < \text{CaO}$ .

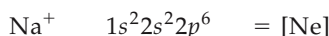
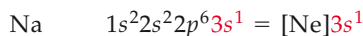
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Qué sustancia esperaría usted que tuviera la energía de red más grande, AgCl, CuO o CrN?

**Respuesta:** CrN

## Configuración electrónica de iones de los elementos representativos

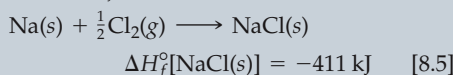
Comenzamos a examinar las configuraciones electrónicas de los iones en la Sección 7.4. Ahora continuaremos ese análisis a la luz de lo que hemos visto acerca de los enlaces iónicos. Los aspectos energéticos de la formación de tales enlaces ayuda a explicar por qué muchos iones tienden a tener configuraciones electrónicas de gas noble. Por ejemplo, el sodio pierde fácilmente un electrón para formar  $\text{Na}^+$ , que tiene la misma configuración electrónica que el Ne:



### Una perspectiva más detallada Cálculo de energías de red: el ciclo Born-Haber

La energía de red es un concepto útil porque se relaciona directamente con la estabilidad de un sólido iónico. Lamentablemente, dicha energía no puede determinarse directamente realizando experimentos. Sin embargo, sí puede calcularse imaginando que la formación de un compuesto iónico ocurre en una serie de pasos bien definidos. Así, podemos usar la ley de Hess (Sección 5.6) para juntar dichos pasos de forma tal que proporcionen la energía de red del compuesto. Al hacer esto, construimos un **ciclo Born-Haber**, un ciclo termoquímico nombrado en honor de los científicos alemanes Max Born (1882-1970) y Fritz Haber (1868-1934), quienes lo introdujeron para analizar los factores que contribuyen a la estabilidad de los compuestos iónicos.

En el ciclo Born-Haber para el NaCl, consideramos la formación de NaCl(s) a partir de los elementos Na(s) y  $\text{Cl}_2(\text{g})$  por dos rutas distintas, como se muestra en la figura 8.4. El cambio de entalpía para la ruta directa (flecha roja) es el calor de formación de NaCl(s):

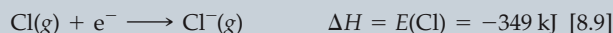


La ruta indirecta consta de cinco pasos (flechas verdes en la figura 8.4). Primero, generamos átomos gaseosos de sodio vaporizando sodio metálico. Luego, formamos átomos gaseosos de cloro rompiendo el enlace de la molécula  $\text{Cl}_2$ . Los cambios de entalpía para estos procesos son entalpías de formación y los podemos encontrar en el apéndice C:

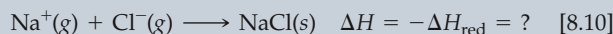


Ambos procesos son endotérmicos; se requiere energía para generar átomos de sodio y cloro gaseosos.

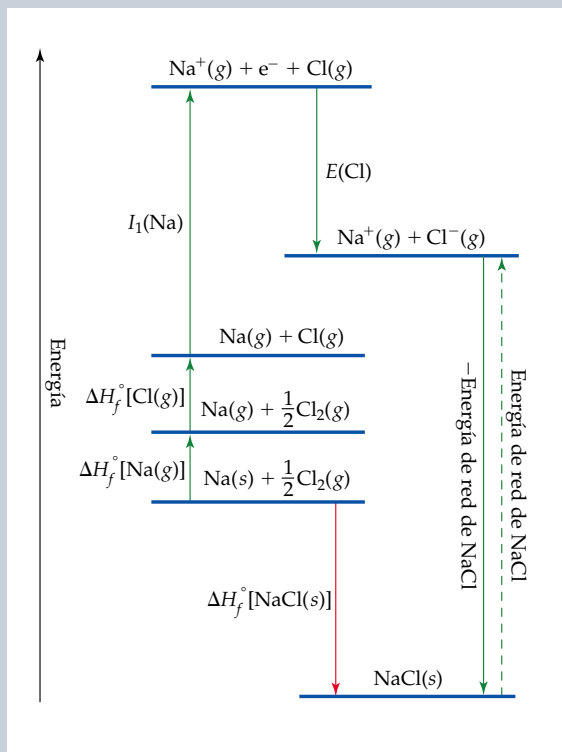
En los dos pasos que siguen, quitamos el electrón del Na(g) para formar el  $\text{Na}^+(\text{g})$  y luego agregamos el electrón al Cl(g) para formar el  $\text{Cl}^-(\text{g})$ . Los cambios de entalpía para estos procesos son iguales a la energía de primera ionización del Na,  $I_1(\text{Na})$  y la afinidad electrónica del Cl, denotada con  $E(\text{Cl})$ , respectivamente:  $\infty$  (Secciones 7.4 y 7.5)



Por último, combinamos los iones sodio y cloruro gaseosos para formar cloruro de sodio sólido. Dado que este proceso no es sino el inverso de la energía de red (descomposición de un sólido en iones gaseosos), el cambio de entalpía es el negativo de la energía de red, la cantidad que queremos determinar:



La suma de los cinco pasos del camino indirecto nos da NaCl(s) a partir de Na(s) y  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$ . Así, por la ley de Hess, sabemos que la su-



▲ **Figura 8.4** Un ciclo Born-Haber muestra las relaciones energéticas en la formación de sólidos iónicos a partir de los elementos. La entalpía de formación de NaCl(s) a partir de sodio y cloro elementales (Ecuación 8.5) es igual a la suma de las energías de varios pasos individuales (Ecuaciones 8.6 a 8.10) por la ley de Hess.

ma de los cambios de entalpía para estos cinco pasos es igual a la del camino directo, indicado por la flecha roja, ecuación 8.5:

$$\Delta H_f^\circ[\text{NaCl(s)}] = \Delta H_f^\circ[\text{Na(g)}] + \Delta H_f^\circ[\text{Cl(g)}] \\ + I_1(\text{Na}) + E(\text{Cl}) - \Delta H_{\text{red}}$$

$$-411 \text{ kJ} = 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - \Delta H_{\text{red}}$$

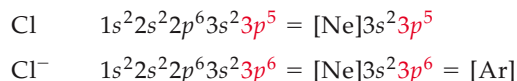
Despejando  $\Delta H_{\text{red}}$ :

$$\Delta H_{\text{red}} = 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} + 411 \text{ kJ} \\ = 788 \text{ kJ}$$

Por tanto, la energía de red del NaCl es de 788 kJ/mol.

Aunque la energía de red aumenta al incrementarse la carga iónica, nunca encontramos compuestos iónicos que contienen iones  $\text{Na}^{2+}$ . El segundo electrón eliminado tendría que provenir de la capa interna del átomo de sodio, y esto requiere una gran cantidad de energía.  $\infty$  (Sección 7.4) El aumento en la energía de red no es suficiente para aportar la energía necesaria para eliminar un electrón interno. Por ello, el sodio y los demás metales del grupo 1A se encuentran en las sustancias iónicas sólo como iones  $1+$ .

De forma similar, la adición de electrones a los no metales es exotérmica o apenas endotérmica en tanto los electrones se agreguen a la capa de valencia. Así, un átomo de Cl acepta fácilmente un electrón para formar el  $\text{Cl}^-$ , que tiene la misma configuración electrónica que el Ar:



Un segundo electrón tendría que añadirse a la siguiente capa más alta del átomo de Cl, lo cual es energéticamente muy desfavorable. Por tanto, nunca observamos iones  $\text{Cl}^{2-}$  en compuestos iónicos.

Utilizando estos conceptos, cabe esperar que los compuestos iónicos de los metales representativos de los grupos 1A, 2A y 3A contengan cationes con cargas de  $1+$ ,  $2+$  y  $3+$ , respectivamente. Asimismo, los compuestos iónicos de los no metales representativos de los grupos 5A, 6A y 7A por lo regular contienen aniones con carga  $3-$ ,  $2-$  y  $1-$ , respectivamente. Casi nunca encontramos compuestos iónicos de los no metales del grupo 4A (C, Si y Ge). Los elementos más pesados del grupo 4A (Sn y Pb) son metales y normalmente se encuentran como cationes divalentes en los compuestos iónicos:  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Este comportamiento es congruente con el creciente carácter metálico que se observa al bajar por una columna de la tabla periódica.  $\infty$  (Sección 7.6)

### EJERCICIO TIPO 8.2

Prediga el ion que generalmente forman los átomos siguientes: (a) Sr; (b) S; (c) Al.

**Solución** En cada caso, podemos utilizar la posición del elemento en la tabla periódica para predecir si formará un catión o un anión. Luego, podremos usar su configuración electrónica para determinar el ion que tiene mayor probabilidad de formarse. (a) El estroncio es un metal del grupo 2A y por tanto formará un catión. Su configuración electrónica es  $[\text{Kr}]5s^2$ ; por tanto, esperaremos que se pierdan fácilmente los dos electrones de valencia para dar un ion  $\text{Sr}^{2+}$ . (b) El azufre es un no metal del grupo 6A y por tanto se encontrará generalmente como anión. Su configuración electrónica ( $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ ) necesita dos electrones para alcanzar una configuración de gas noble; por tanto, esperaremos que el azufre tienda a formar iones  $\text{S}^{2-}$ . (c) El aluminio es un metal del grupo 3A. Por tanto, esperaremos que forme iones  $\text{Al}^{3+}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Prediga las cargas de los iones que se forman cuando el magnesio reacciona con nitrógeno.  
**Respuesta:**  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{N}^{3-}$

## Iones de metales de transición


Dado que las energías de ionización aumentan rápidamente con cada electrón sucesivo que se elimina, las energías de red de los compuestos iónicos generalmente sólo alcanzan a compensar la pérdida de cuanto más tres electrones de los átomos. Por ello, encontramos cationes con cargas de  $1+$ ,  $2+$  o  $3+$  en los compuestos iónicos. Sin embargo, la mayor parte de los metales de transición tiene más de tres electrones más allá de un centro de gas noble. La plata, por ejemplo, tiene la configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ . Los metales del grupo 1B (Cu, Ag, Au) suelen encontrarse como iones  $1+$  (como en el CuBr y el AgCl). Al formarse el ion  $\text{Ag}^+$ , se pierde el electrón  $5s$  y queda una subcapa  $4d$  totalmente llena. Como ilustra este ejemplo, los metales de transición generalmente no forman iones con configuraciones de gas noble. La regla del octeto, aunque útil, tiene obviamente un alcance limitado.

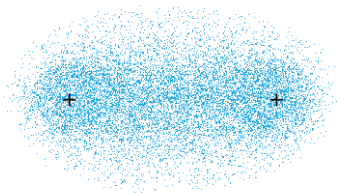
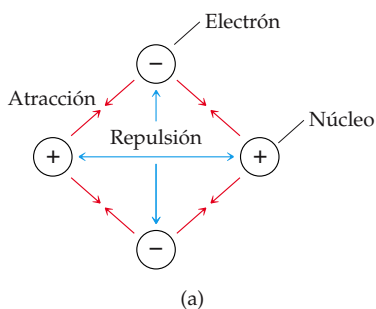


Recuerde que en la Sección 7.4 vimos que, cuando se forma un ion positivo a partir de un átomo, siempre se pierden electrones primero de la subcapa que tiene el valor más grande de  $n$ . Así, *al formar iones, los metales de transición pierden primero los electrones  $s$  de la capa de valencia, y luego tantos electrones  $d$  como sean necesarios para alcanzar la carga del ion*. Consideremos el Fe, con la configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ . Al formar el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , se pierden los dos electrones  $4s$ , dando pie a una configuración  $[\text{Ar}]3d^6$ . La eliminación de un electrón adicional produce el ion  $\text{Fe}^{3+}$ , cuya configuración electrónica es  $[\text{Ar}]3d^5$ .

### Iones poliatómicos

Hagamos un breve repaso de las tablas 2.4 y 2.5, que presentan los iones comunes.  $\infty$  (Sección 2.8) Varios cationes y muchos aniones comunes son poliatómicos. Como ejemplos podemos citar el ion amonio,  $\text{NH}_4^+$  y el ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . En los iones poliatómicos, dos o más átomos están unidos mediante enlaces predominantemente covalentes; forman un agrupamiento estable que lleva una carga, ya sea positiva o negativa. Examinaremos las fuerzas de enlace covalente de estos iones en el capítulo 9. Por ahora sólo hay que entender que el grupo de átomos actúa globalmente como una especie cargada al formar un compuesto iónico con un ion de carga opuesta.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Formación del enlace de  $\text{H}_2$   
( $\text{H}_2$  Bond Formation)



▲ **Figura 8.5** (a) Atracciones y repulsiones entre los electrones y los núcleos en la molécula de hidrógeno. (b) Distribución electrónica en la molécula de  $\text{H}_2$ . La concentración de densidad de electrones entre los núcleos da pie a una fuerza neta de atracción que constituye el enlace covalente que mantiene unida a la molécula.

## 8.3 Enlaces covalentes

Las sustancias iónicas poseen varias propiedades características: suelen ser sustancias quebradizas con punto de fusión elevado, y por lo regular son cristalinas, es decir, los sólidos tienen superficies planas que forman ángulos característicos entre sí. Los cristales iónicos con frecuencia pueden hendirse, es decir, romperse a lo largo de superficies planas y lisas. Estas características son el resultado de las fuerzas electrostáticas que mantienen a los iones en una disposición tridimensional rígida y bien definida como la que se muestra en la figura 8.3.

La gran mayoría de las sustancias químicas no poseen las características de los materiales iónicos. Casi todas las sustancias con las que entramos en contacto a diario, como el agua, tienden a ser gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Muchas, como la gasolina, se vaporizan fácilmente. Muchas son flexibles en su forma sólida; por ejemplo, las bolsas de plástico y la parafina.

Para la clase tan amplia de sustancias que no se comportan como sustancias iónicas necesitamos un modelo diferente para el enlace entre los átomos. G. N. Lewis razonó que un átomo podría adquirir una configuración electrónica de gas noble compartiendo electrones con otros átomos. Como señalamos en la Sección 8.1, un enlace químico que se forma compartiendo un par de electrones se llama *enlace covalente*.

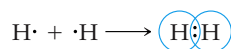
La molécula de hidrógeno,  $\text{H}_2$ , ofrece el ejemplo más sencillo posible de enlace covalente. Cuando dos átomos de hidrógeno se acercan mucho, se hacen sentir atracciones electrostáticas entre ellos. Los dos núcleos con carga positiva y los dos electrones con carga negativa se repelen mutuamente, mientras que los núcleos y los electrones se atraen, como se muestra en la figura 8.5(a) ◀. Para que la molécula de  $\text{H}_2$  pueda existir como entidad estable, las fuerzas de atracción deberán exceder a las de repulsión. Pero, ¿por qué?

Si aplicamos métodos de la mecánica cuántica análogos a los que se usan con átomos  $\infty$  (Sección 6.5), podremos calcular la distribución de la densidad electrónica en las moléculas. Un cálculo semejante para el  $\text{H}_2$  muestra que las atracciones entre los núcleos y los electrones hacen que la densidad electrónica se concentre entre los núcleos, como se muestra en la figura 8.5(b). En consecuencia, las interacciones electrostáticas totales son atractivas. Así pues, los átomos del  $\text{H}_2$  se mantienen unidos

principalmente porque los dos núcleos son atraídos electrostáticamente hacia la concentración de carga negativa que está entre ellos. En esencia, el par compartido de electrones en cualquier enlace covalente actúa como una especie de “pegamento” que une a los átomos como en la molécula de  $H_2$ .

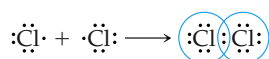
### Estructuras de Lewis

Podemos representar la formación de enlaces covalentes utilizando símbolos de Lewis para mostrar los átomos constituyentes. La formación de la molécula de  $H_2$  a partir de dos átomos de H se puede representar así:



Así, cada átomo de hidrógeno adquiere un segundo electrón y alcanza la configuración electrónica estable, con dos electrones, del gas noble helio.

La formación de un enlace entre dos átomos de cloro para dar una molécula de  $Cl_2$  se puede representar de forma similar:

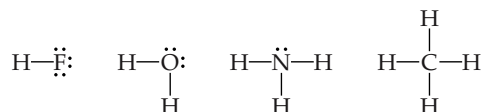


Cada átomo de cloro, al compartir el par de electrones de enlace, adquiere ocho electrones (un octeto) en su capa de valencia, y alcanza la configuración electrónica de gas noble del argón.

Las estructuras que se muestran aquí para  $H_2$  y  $Cl_2$  se denominan **estructuras de Lewis** (o estructuras de electrón-punto de Lewis). Al escribir estructuras de Lewis, normalmente indicamos con una línea cada par de electrones compartido entre dos átomos, y los pares de electrones no compartidos se dibujan como puntos. Siguiendo esta convención, las estructuras de Lewis para  $H_2$  y  $Cl_2$  se dibujan así:



Para los no metales, el número de electrones de valencia de un átomo neutro es igual al número de grupo. Por tanto, podríamos predecir que los elementos del grupo 7A, como F, forman un enlace covalente para alcanzar un octeto; los elementos del grupo 6A, como el O, formarían dos enlaces covalentes; los elementos 5A, como el N, formarían tres enlaces covalentes; y los elementos 4A, como el C, formarían cuatro enlaces covalentes. Estas predicciones se cumplen en muchos compuestos. Por ejemplo, consideremos los compuestos de hidrógeno sencillos con los no metales de la segunda fila de la tabla periódica:



Así, el modelo de Lewis logra explicar la composición de muchos compuestos formados por no metales, en los que predominan los enlaces covalentes.

#### EJERCICIO TIPO 8.3

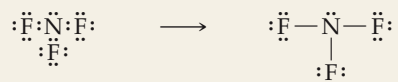
Dados los símbolos de Lewis para los elementos nitrógeno y flúor que se muestran en la tabla 8.1, prediga la fórmula del compuesto binario estable que se forma por la reacción de nitrógeno con flúor, y dibuje su estructura de Lewis.

**Solución**

**Análisis:** Los símbolos de Lewis para el nitrógeno y el flúor (Tabla 8.1) indican que el nitrógeno tiene cinco electrones de capa de valencia y el flúor tiene siete.

**Estrategia:** Necesitamos hallar una combinación de los dos elementos que produzca un octeto de electrones en torno a cada átomo del compuesto. El nitrógeno requiere tres electrones adicionales para completar su octeto, mientras que el flúor sólo requiere uno. Si los dos elementos comparten un par de electrones, el flúor tendrá un octeto de electrones.

**Resolución:** El nitrógeno debe compartir un par de electrones con tres átomos de flúor para completar su octeto. Por tanto, la estructura de Lewis del compuesto resultante,  $\text{NF}_3$ , es la siguiente:



**Comprobación:** Cada par de electrones compartidos se representa con una línea. Los tres átomos de flúor y el átomo central de nitrógeno tienen un octeto de electrones cada uno.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Compare el símbolo de Lewis del neón y la estructura de Lewis del metano,  $\text{CH}_4$ . ¿En qué sentido importante se parecen los acomodos de electrones en torno al neón y al carbono? ¿En qué aspecto importante difieren?

**Respuesta:** Ambos átomos están rodeados por un octeto de electrones. Sin embargo, los electrones en torno al neón no están compartidos, mientras que los que rodean al carbono son pares compartidos con cuatro átomos de hidrógeno.

**Enlaces múltiples**

Al compartirse un par de electrones, se forma un solo enlace covalente, al que generalmente llamamos **enlace sencillo**. En muchas moléculas, los átomos completan un octeto compartiendo más de un par de electrones entre ellos. Cuando se comparten dos pares de electrones, dibujamos dos líneas, que representan un **doble enlace**. En el dióxido de carbono, por ejemplo, se forman enlaces entre carbono, que tiene cuatro electrones de capa de valencia, y oxígeno, que tiene seis:



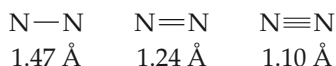
Como muestra el diagrama, cada oxígeno adquiere un octeto de electrones compartiendo dos pares de electrones con el carbono. El carbono, por su parte, adquiere un octeto de electrones compartiendo dos pares con dos átomos de oxígeno.

En un **triple enlace**, se comparten tres pares de electrones, como en la molécula del  $\text{N}_2$ :



Puesto que cada átomo de nitrógeno posee cinco electrones en su capa de valencia, es necesario compartir tres pares de electrones para alcanzar la configuración de octeto.

Las propiedades del  $\text{N}_2$  son del todo congruentes con esta estructura de Lewis. El nitrógeno es un gas diatómico con una reactividad excepcionalmente baja que se debe a la gran estabilidad del enlace nitrógeno-nitrógeno. Un estudio de la estructura del  $\text{N}_2$  revela que los átomos de nitrógeno sólo están separados 1.10 Å. La corta distancia del enlace  $\text{N—N}$  es el resultado del triple enlace entre los átomos. De los estudios realizados con muchas sustancias distintas en las que átomos de nitrógeno comparten uno o dos pares de electrones, hemos averiguado que la distancia media entre dos átomos de nitrógeno enlazados varía según el número de pares de electrones compartidos:



Por regla general, la distancia entre los átomos enlazados disminuye al aumentar el número de pares de electrones compartidos.

## 8.4 Polaridad de los enlaces y electronegatividad

Cuando dos átomos idénticos forman enlaces, como en el  $\text{Cl}_2$  o el  $\text{N}_2$ , los pares de electrones se deben compartir equitativamente. En compuestos iónicos como  $\text{NaCl}$ , en cambio, prácticamente no se comparten electrones. El  $\text{NaCl}$  se describe mejor como compuesto por iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Efectivamente, el electrón  $3s$  del átomo de  $\text{Na}$  se transfiere totalmente al cloro. Los enlaces que se dan en la mayor parte de las sustancias covalentes quedan en algún punto entre estos dos extremos.

El concepto de **polaridad del enlace** es útil para describir la forma en que se comparten electrones entre los átomos. En un **enlace covalente no polar**, los electrones se comparten equitativamente entre dos átomos. En un **enlace covalente polar**, uno de los átomos ejerce una atracción mayor sobre los electrones de enlace que el otro. Si la diferencia en la capacidad relativa para atraer electrones es lo bastante grande, se forma un enlace iónico.

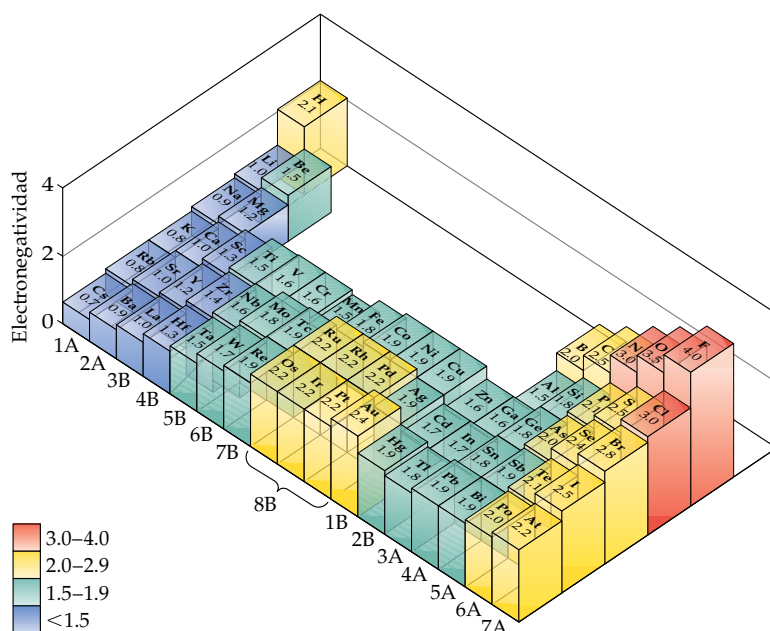
### Electronegatividad

Utilizamos una cantidad llamada electronegatividad para estimar si un enlace dado es covalente no polar, covalente polar o iónico. Definimos la **electronegatividad** como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí. Cuanto mayor sea la electronegatividad de un átomo, mayor será su capacidad para atraer electrones. La electronegatividad de un átomo en una molécula está relacionada con su energía de ionización y su afinidad electrónica, que son propiedades de los átomos aislados. La *energía de ionización* mide la fuerza con que el átomo se aferra a sus electrones,  $\infty$  (Sección 7.4) y la *afinidad electrónica* es una medida de la fuerza con que un átomo atrae electrones adicionales.  $\infty$  (Sección 7.5) Un átomo con una afinidad electrónica muy negativa y una energía de ionización elevada atraerá electrones de otros átomos y además se resistirá a perder los suyos; será muy electronegativo.

Las estimaciones numéricas de la electronegatividad se pueden basar en diversas propiedades, no sólo la energía de ionización y la afinidad electrónica. La primera escala de electronegatividad, y la de más amplio uso, fue desarrollada por el químico estadounidense Linus Pauling (1901-1994), quien basó su escala en datos termoquímicos. La figura 8.6  $\blacktriangledown$  muestra los valores de electronegatividad de Pauling para muchos de los elementos. Dichos valores no tienen unidades. El flúor es el



Ejercicios con el CD-ROM  
Tendencias periódicas:  
electronegatividad  
(Periodic Trends:  
Electronegativity)



$\blacktriangledown$  **Figura 8.6** Electronegatividades de los elementos.

elemento más electronegativo, con una electronegatividad de 4.0. El elemento menos electronegativo, el cesio, tiene una electronegatividad de 0.7. Los valores para los demás elementos quedan entre estos dos extremos.

Dentro de cada periodo, generalmente hay un aumento continuo en la electronegatividad de izquierda a derecha; es decir, de los elementos más metálicos a los más no metálicos. Con algunas excepciones (sobre todo dentro de los metales de transición), la electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico en cualquier grupo. Esto es lo esperado, ya que sabemos que las energías de ionización tienden a disminuir al aumentar el número atómico en un grupo, y las afinidades electrónicas no cambian mucho. No es necesario memorizar valores numéricos de electronegatividad, pero sí es aconsejable conocer las tendencias periódicas para poder predecir cuál de dos elementos es el más electronegativo.

### Electronegatividad y polaridad de los enlaces

Podemos utilizar la diferencia de electronegatividad entre dos átomos para estimar la polaridad de los enlaces entre ellos. Consideremos estos tres compuestos que contienen flúor:

Compuesto	F <sub>2</sub>	HF	LiF
Diferencia de electronegatividad	4.0 - 4.0 = 0	4.0 - 2.1 = 1.9	4.0 - 1.0 = 3.0
Tipo de enlace	Covalente no polar	Covalente polar	Iónico

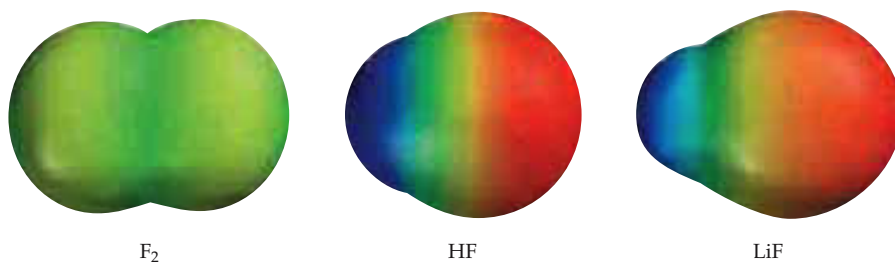
En el F<sub>2</sub>, los electrones se comparten equitativamente entre los átomos de flúor, y el enlace covalente es *no polar*. Se forma un enlace covalente no polar cuando las electronegatividades de los átomos unidos son iguales.

En el HF, el átomo de flúor tiene mayor electronegatividad que el de hidrógeno, así que los electrones se comparten de forma desigual; el enlace es *polar*. Se forma un enlace polar cuando los átomos tienen diferente electronegatividad. En el HF, el átomo de flúor, más electronegativo, atrae la densidad electrónica alejándola del átomo de hidrógeno, menos electronegativo. Así, parte de la densidad electrónica que rodea al núcleo de hidrógeno es atraída hacia el núcleo de flúor y deja una carga positiva parcial en el átomo de hidrógeno y una carga negativa parcial en el átomo de flúor. Podemos representar esta distribución de carga así:



Los símbolos  $\delta+$  y  $\delta-$  (léanse “delta más” y “delta menos”) indican las cargas parciales positiva y negativa, respectivamente. Este desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo más electronegativo puede verse en los resultados de cálculos de distribución electrónica. La figura 8.7 ► muestra las distribuciones de densidad electrónica en F<sub>2</sub>, HF y LiF. Las regiones del espacio que tienen una densidad electrónica relativamente alta se muestran en rojo, y las que tienen densidad electrónica relativamente baja, en azul. Puede verse que, en el F<sub>2</sub>, la distribución es simétrica. En el HF, se ha desplazado obviamente hacia el flúor, y en el LiF el desplazamiento es aún mayor.\*

\* El cálculo para el LiF corresponde a una “molécula” aislada de LiF. Si bien el enlace en este sistema diatómico aislado es muy polar, no es 100% iónico, como los enlaces Li-F en el fluoruro de litio sólido. El estado sólido promueve un desplazamiento más completo de la densidad electrónica de Li a F porque cada ion del sólido está rodeado por iones de carga opuesta.



▲ **Figura 8.7** Distribución de densidades electrónicas calculadas para  $F_2$ , HF y LiF. Las regiones con densidad electrónica relativamente baja se muestran en azul; las de densidad electrónica relativamente alta en rojo.

En la estructura tridimensional de LiF, análoga a la que se muestra para NaCl en la figura 8.3, la transferencia de carga electrónica es prácticamente total. Por tanto, el enlace que se produce es iónico. Estos ejemplos ilustran el hecho de que, *cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, más polar es su enlace*. El enlace covalente no polar está en un extremo de un continuo de tipos de enlaces, y el enlace iónico está en el otro extremo. Entre ellos, hay una amplia gama de enlaces covalentes polares, que difieren en el grado de desigualdad de la forma en que se comparten los electrones.

#### EJERCICIO TIPO 8.4

¿Cuál enlace es más polar: (a) B—Cl o C—Cl; (b) P—F o P—Cl? Indique en cada caso cuál átomo tiene la carga parcial negativa.

**Solución** (a) La diferencia de electronegatividad entre el cloro y el boro es de  $3.0 - 2.0 = 1.0$ ; la diferencia entre el cloro y el carbono es de  $3.0 - 2.5 = 0.5$ . Por consiguiente, el enlace B—Cl es el más polar; el átomo de cloro lleva la carga parcial negativa porque tiene la electronegatividad más alta. Debemos poder llegar a esta conclusión utilizando tendencias periódicas en vez de una tabla de electronegatividades. Dado que el boro está a la izquierda del carbono en la tabla periódica, predecimos que atrae con menor fuerza los electrones. El cloro, al estar en el lado derecho de la tabla, tiene una atracción intensa por los electrones. El enlace más polar será entre el átomo con menor atracción por los electrones (boro) y aquel con la mayor atracción (cloro).

(b) Puesto que el flúor está arriba del cloro en la tabla periódica, deberá ser más electronegativo. De hecho, las electronegatividades son  $F = 4.0$ ,  $Cl = 3.0$ . Por tanto, el enlace P—F es más polar que el enlace P—Cl. Es recomendable comparar las diferencias de electronegatividad de los dos enlaces para verificar esta predicción. El átomo de flúor lleva la carga parcial negativa.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuál de los enlaces siguientes es el más polar: S—Cl, S—Br, Se—Cl o Se—Br?

**Respuesta:** Se—Cl

## Momentos dipolares

La diferencia de electronegatividad entre el H y el F da pie a un enlace covalente polar en la molécula del HF. Por tanto, hay una concentración de carga negativa en el átomo más electronegativo, el F, y el átomo menos electronegativo, el H, queda en el extremo positivo de la molécula. Una molécula como la del HF, en la que los centros de carga positiva y negativa no coinciden, es una **molécula polar**. Por tanto, no sólo describimos los enlaces como polares y no polares; también describimos así moléculas enteras.

Podemos indicar la polaridad de la molécula de HF de dos formas:



Como vimos en la sección anterior, “ $\delta+$ ” y “ $\delta-$ ” indican las cargas parciales positiva y negativa en los átomos de H y F. En la notación de la derecha la flecha denota el desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo de flúor. El extremo cruzado de la flecha puede verse como un signo más que designa el extremo positivo de la molécula.

La polaridad contribuye a determinar muchas de las propiedades de las sustancias que observamos en el nivel macroscópico, en el laboratorio y en la vida cotidiana. Las moléculas polares se alinean unas respecto a otras y respecto a los iones. El extremo negativo de una molécula y el extremo positivo de otra se atraen mutuamente. Asimismo, las moléculas polares son atraídas hacia los iones. El extremo negativo de una molécula polar es atraído hacia un ion positivo, y el extremo positivo es atraído hacia un ion negativo. Estas interacciones explican muchas propiedades de los líquidos, los sólidos y las soluciones, como veremos en los capítulos 11, 12 y 13.

¿Cómo cuantificamos la polaridad de una molécula como la del HF? Siempre que dos cargas eléctricas de igual magnitud, pero de signo opuesto están separadas cierta distancia, se establece un **dipolo**. La medida cuantitativa de la magnitud de un dipolo se llama **momento dipolar**, denotado con  $\mu$ . Si dos cargas de igual magnitud,  $Q+$  y  $Q-$ , están separadas una distancia  $r$ , la magnitud del momento dipolar es el producto de  $Q$  y  $r$  (Figura 8.8 ▼).

$$\mu = Qr \quad [8.11]$$

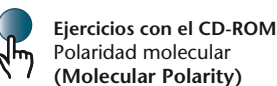
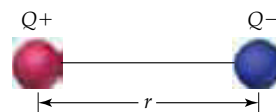
El momento dipolar aumenta al incrementarse la magnitud de la carga separada y al aumentar la distancia entre las cargas.

Los momentos dipolares de las moléculas suelen darse en *debyes* (D), unidad que equivale a  $3.34 \times 10^{-30}$  coulombs-metro (C-m). En el caso de las moléculas, solemos medir la carga en unidades de la carga del electrón,  $e = 1.60 \times 10^{-19}$  C, y la distancia en amgstroms, Å. Supongamos que dos cargas,  $1+$  y  $1-$  (en unidades de  $e$ ), están separadas una distancia de  $1.00$  Å. El momento dipolar producido es:

$$\mu = Qr = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(1.00 \text{ Å}) \left( \frac{10^{-10} \text{ m}}{1.00 \text{ Å}} \right) \left( \frac{1 \text{ D}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C-m}} \right) = 4.79 \text{ D}$$

La medición de los momentos dipolares de las moléculas nos puede proporcionar información valiosa acerca de las distribuciones de carga en las moléculas, como ilustra el EJERCICIO TIPO 8.5.

► **Figura 8.8** Cuando cargas de igual magnitud y signo opuesto,  $Q+$  y  $Q-$ , se separan una distancia  $r$ , se produce un dipolo. La magnitud del dipolo está dada por el momento dipolar,  $\mu$ , que es el producto de la carga separada y la distancia de separación entre los centros de carga:  $\mu = Qr$ .



### EJERCICIO TIPO 8.5

La distancia entre los centros de los átomos de H y Cl en la molécula de HCl (llamada *longitud de enlace*) es de  $1.27$  Å. (a) Calcule el momento dipolar, en D, que se produciría si las cargas en los átomos de H y Cl fueran  $1+$  y  $1-$ , respectivamente. (b) El momento dipolar del HCl(g), medido experimentalmente, es de  $1.08$  D. ¿Qué magnitud de carga, en unidades de  $e$ , en los átomos de H y Cl daría lugar a este momento dipolar?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Nos piden calcular el momento dipolar que tendría el HCl si cada átomo tuviera su carga completa, y usar ese valor para calcular las cargas parciales efectivas de H y Cl que producirían el momento dipolar observado.

**Resolución:** (a) La carga en cada átomo es la carga del electrón,  $e = 1.60 \times 10^{-19}$  C. La separación es de  $1.27 \text{ \AA}$ . El momento dipolar es:

$$\mu = Qr = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(1.27 \text{ \AA}) \left( \frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} \right) \left( \frac{1 \text{ D}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C-m}} \right) = 6.08 \text{ D}$$

El momento dipolar calculado es mayor que en el ejemplo anterior porque la distancia entre las cargas aumentó de  $1.00 \text{ \AA}$  a  $1.27 \text{ \AA}$ .

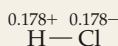
(b) En este caso conocemos el valor de  $\mu$ ,  $1.08 \text{ D}$ , y el valor de  $r$ ,  $1.27 \text{ \AA}$ , y queremos calcular el valor de  $Q$ :

$$Q = \frac{\mu}{r} = \frac{(1.08 \text{ D}) \left( \frac{3.34 \times 10^{-30} \text{ C-m}}{1 \text{ D}} \right)}{(1.27 \text{ \AA}) \left( \frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} \right)} = 2.84 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Es fácil convertir esta carga a unidades de  $e$ :

$$\text{Carga en } e = (2.84 \times 10^{-20} \text{ C}) \left( \frac{1 e}{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}} \right) = 0.178 e$$

Así, el momento dipolar experimental indica la siguiente separación de carga en la molécula de HCl:



Dado que el momento dipolar experimental es menor que el calculado en la parte (a), las cargas de los átomos son menores que una carga de electrón. Podríamos haber anticipado esto porque el enlace H—Cl es covalente polar, no iónico.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El momento dipolar del monofluoruro de cloro, ClF(g) es de  $0.88 \text{ D}$ . La longitud del enlace de la molécula es de  $1.63 \text{ \AA}$ . (a) ¿En qué átomo esperaríamos observar carga negativa? (b) Calcule la carga de ese átomo, en  $e$ .

**Respuestas:** (a) F; (b)  $0.11 e$

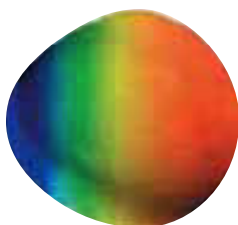
**TABLA 8.3** Longitudes de enlace, diferencias de electronegatividad y momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno

Compuesto	Longitud de enlace (Å)	Diferencia de electronegatividad	Momento dipolar (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44

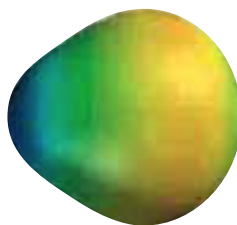
En la tabla 8.3 ▲ se dan las longitudes de enlace y los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno. Observe que, al avanzar del HF al HI, la diferencia de electronegatividades disminuye y la longitud del enlace aumenta. El primer efecto reduce la magnitud de la carga separada y hace que el momento dipolar disminuya del HF al HI, a pesar de que la longitud del enlace está aumentando. Podemos “observar” la variación en el grado de desplazamiento de la carga electrónica en estas sustancias calculando la distribución de electrones, como se muestra en seguida. Para estas moléculas el cambio en la diferencia de electronegatividades afecta más el momento dipolar que la longitud del enlace.



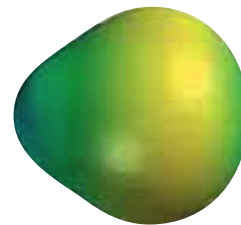
HF



HCl



HBr



HI



## Tipos de enlace y nomenclaturas

Éste es un buen punto para abrir un breve paréntesis y hablar de nomenclatura. Ya vimos en la Sección 2.8 que hay dos enfoques generales para nombrar compuestos binarios (formados por dos elementos): uno que se usa para compuestos iónicos y otro para los moleculares. En ambos casos, se da primero el nombre del elemento más electronegativo, modificado de modo que termine en *-uro* (o *-ido*, en el caso del oxígeno), seguido de la partícula “de” y del nombre del elemento menos electronegativo. Los compuestos iónicos reciben nombres basados en sus iones componentes, incluida la carga del catión si es variable. Los compuestos moleculares se nombran empleando los prefijos de la tabla 2.6 para indicar el número de átomos de cada tipo en la sustancia:

<i>Iónico</i>		<i>Molecular</i>	
MgH <sub>2</sub>	hidruro de magnesio	H <sub>2</sub> S	sulfuro de dihidrógeno
FeF <sub>2</sub>	fluoruro de hierro(II)	OF <sub>2</sub>	difluoruro de oxígeno
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de manganeso(III)	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tríóxido de dicloro

Sin embargo, la línea divisoria entre los dos enfoques no es siempre nítida, y es común aplicar ambos enfoques a una misma sustancia. El TiO<sub>2</sub>, por ejemplo, un pigmento blanco para pinturas y que tiene gran importancia comercial, lleva el nombre de óxido de titanio(IV), pero es más común llamarlo dióxido de titanio. El número romano del primer nombre es el número de oxidación del titanio. ∞ (Sección 4.4)

Un motivo del traslape de los dos esquemas de nomenclatura es que los compuestos de metales con número de oxidación alto a menudo se comportan como si fueran moleculares en vez de iónicos. Por ejemplo, SnCl<sub>4</sub> [tetracloruro de estaño(IV) es un líquido incoloro que se congela a  $-33^{\circ}\text{C}$  y hace ebullición a  $114^{\circ}\text{C}$ ; Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [heptóxido de dimanganeso u óxido de manganeso(VII)] es un líquido verde que se congela a  $5.9^{\circ}\text{C}$ . Los compuestos iónicos, en cambio, son sólidos a temperatura ambiente. Si vemos la fórmula de un compuesto que contiene un metal con número de oxidación alto (por arriba de  $3+$ ), no deberá extrañarnos que no exhiba las propiedades generales de los compuestos iónicos.

## 8.5 Cómo dibujar estructuras de Lewis

Las estructuras de Lewis nos ayudan a entender los enlaces en muchos compuestos y se utilizan con frecuencia al estudiar las propiedades de las moléculas. Dibujar estructuras de Lewis es una habilidad importante que el estudiante debe practicar. Para ello, se debe seguir un procedimiento ordenado. Primero bosquejaremos el procedimiento, y luego veremos varios ejemplos.

1. *Sumar los electrones de valencia de todos los átomos.* (Use la tabla periódica si es necesario para determinar el número de electrones de valencia de cada átomo.) En el caso de un anión, sume un electrón al total por cada carga negativa. En el caso de un catión, reste un electrón por cada carga positiva. No se preocupe por recordar cuáles electrones provienen de cuáles átomos; lo único que importa es el número total.
2. *Escriba los símbolos de los átomos para indicar cuáles átomos están unidos entre sí, y conéctelos con un enlace sencillo* (un guión, que representa dos electrones). Las fórmulas químicas suelen escribirse en el orden en que los átomos se conectan en la molécula o ion, como en el HCN. Si un átomo central tiene un grupo de átomos unido a él, el átomo central suele escribirse primero, como en el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y el SF<sub>4</sub>. Esto ayuda también a recordar que el átomo central es por lo general menos electronegativo que los átomos que lo rodean. En otros casos, tal vez se requiera más información para poder dibujar la estructura de Lewis.

3. Complete los octetos de los átomos unidos al átomo central. (Recuerde, empero, que el hidrógeno sólo puede tener dos electrones.)
4. Coloque los electrones que sobren en el átomo central, incluso si ello da lugar a más de un octeto.
5. Si no hay suficientes electrones para que el átomo central tenga un octeto, pruebe con enlaces múltiples. Utilice uno o más de los pares de electrones no compartidos de los átomos unidos al átomo central para formar dobles o triples enlaces.

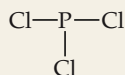
### EJERCICIO TIPO 8.6

Dibuje la estructura de Lewis del tricloruro de fósforo,  $\text{PCl}_3$ .

**Solución** *Primero*, sumamos los electrones de valencia. El fósforo (grupo 5A) tiene cinco electrones de valencia, y cada cloro (grupo 7A) tiene siete. El número total de electrones de capa de valencia es entonces

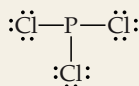
$$5 + (3 \times 7) = 26$$

*Segundo*, acomodamos los átomos indicando cuál átomo está conectado con cuál, y dibujamos un enlace sencillo entre ellos. Podríamos acomodar los átomos de varias formas, pero en los compuestos binarios (de dos elementos) el primer elemento de la fórmula química generalmente está rodeado por los demás átomos. Así, partimos de una estructura de esqueleto que tiene enlaces sencillos entre el fósforo y cada uno de los cloros:

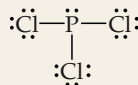


(No es crucial colocar los átomos exactamente en esta disposición.)

*Tercero*, completamos los octetos de los átomos unidos al átomo central. Al colocar octetos alrededor de cada átomo de Cl damos cuenta de 24 electrones:



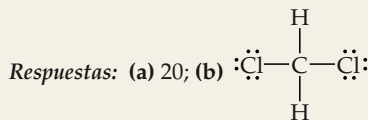
*Cuarto*, colocamos los dos electrones restantes en el átomo central, con lo que también completamos el octeto alrededor de ese átomo:



Esta estructura da a cada átomo un octeto, así que nos detenemos aquí. (Recuerde que para alcanzar un octeto los electrones de enlace cuentan para ambos átomos.)

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

- (a) ¿Cuántos electrones de valencia deberán aparecer en la estructura de Lewis para el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ?
- (b) Dibuje la estructura de Lewis.



### EJERCICIO TIPO 8.7

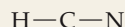
Dibuje la estructura de Lewis del HCN.

**Solución** El hidrógeno tiene un electrón de capa de valencia, el carbono (grupo 4A) tiene cuatro, y el nitrógeno (grupo 5A) tiene cinco. El número total de electrones de capa de valencia es entonces  $1 + 4 + 5 = 10$ . Una vez más, hay varias formas de acomodar los átomos. Puesto que

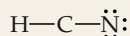


**Ejercicios con el CD-ROM**  
Estructuras de puntos de Lewis, Estructuras electrón-punto II (Lewis Dot Structures, Electron Dot Structures II)

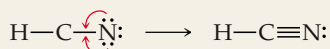
el hidrógeno sólo puede dar cabida a un par de electrones, siempre tiene asociado un solo enlace sencillo en cualquier compuesto. Este hecho nos obliga a rechazar C—H—N como posible acomodo. Las dos posibilidades restantes son H—C—N y H—N—C. La primera es la disposición que se observa experimentalmente. Podríamos haber adivinado que éste es el acomodo de los átomos porque la fórmula se escribe con los átomos en este orden. Por tanto, partimos de una estructura de esqueleto con enlaces sencillos entre el hidrógeno, el carbono y el nitrógeno:



Estos dos enlaces dan cuenta de cuatro electrones. Si ahora colocamos los seis electrones restantes alrededor del N para darle un octeto, no logramos un octeto en el C:

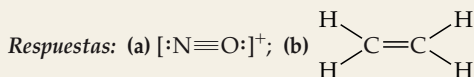


Por tanto, probamos con un doble enlace entre C y N, usando uno de los pares de electrones no compartidos que habíamos colocado en el N. Una vez más, hay menos de ocho electrones en el C, así que probamos con un triple enlace. Esta estructura nos da un octeto alrededor del C y del N:



### EJERCICIO DE APLICACIÓN

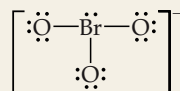
Dibuje la estructura de Lewis para (a) el ion  $\text{NO}^+$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



### EJERCICIO TIPO 8.8

Dibuje la estructura de Lewis del ion  $\text{BrO}_3^-$ .

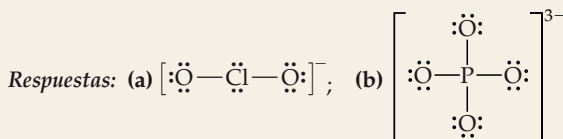
**Solución** El bromo (grupo 7A) tiene siete electrones de valencia, y el oxígeno (grupo 6A) tiene seis. Se agrega un electrón más para dar cuenta de la carga  $1^-$  del ion. Por tanto, el número total de electrones de capa de valencia es  $7 + (3 \times 6) + 1 = 26$ . Después de dibujar los enlaces sencillos y distribuir los pares de electrones no compartidos, tenemos



En el caso de los oxianiones —  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.— los átomos de oxígeno rodean al átomo del no metal central. Observe aquí y en otros ejemplos que las estructuras de Lewis de los iones se escriben entre corchetes y la carga se indica afuera del corchete arriba a la derecha.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Dibuje la estructura de Lewis de (a) el ion  $\text{ClO}_2^-$ ; (b) el ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .



## Carga formal

Cuando dibujamos una estructura de Lewis, estamos describiendo la forma en que los electrones se distribuyen en una molécula (o ion). En algunos casos, es posible dibujar varias estructuras de Lewis distintas que obedezcan la regla del octeto. ¿Cómo

decidimos cuál es la más razonable? Una estrategia consiste en aplicar un poco de "contabilidad" a los electrones de valencia para determinar la **carga formal** de cada átomo en cada estructura de Lewis. La carga formal de un átomo es la carga que tendría el átomo en la molécula si todos los átomos tuvieran la misma electronegatividad (es decir, si todos los pares de electrones de enlace se compartieran equitativamente entre los átomos).

Para calcular la carga formal de cualquier átomo en una estructura de Lewis, asignamos los electrones al átomo como sigue:

1. Todos los electrones no compartidos (no enlazantes) se asignan al átomo en el que se encuentran.
2. Se asigna *la mitad* de los electrones enlazantes a cada átomo del enlace.

La carga formal de un átomo es igual al *número de electrones de valencia que tiene el átomo aislado, menos el número de electrones asignado al átomo en la estructura de Lewis*.

Ilustremos estas reglas calculando las cargas formales de los átomos de C y N en el ion cianuro,  $\text{CN}^-$ , que tiene la estructura de Lewis:



En el átomo de C, hay 2 electrones no enlazantes y 3 de los 6 electrones del triple enlace, para un total de 5. El número de electrones de valencia de un átomo de C neutro es 4. Por tanto, la carga formal del C es  $4 - 5 = -1$ . En el caso del N, hay dos electrones no enlazantes y tres electrones del triple enlace. Dado que el número de electrones de valencia de un átomo de N neutro es de cinco, su carga formal es  $5 - 5 = 0$ . Así, las cargas formales de los átomos en la estructura de Lewis del  $\text{CN}^-$  son:



Observe que la suma de las cargas formales es igual a la carga global del ion,  $1-$ . La suma de las cargas formales de una molécula siempre es cero, y la de un ion siempre da la carga global del ion.

Para ver cómo la carga formal nos ayuda a distinguir entre estructuras de Lewis alternas, consideremos la molécula de  $\text{CO}_2$ . Como se mostró en la Sección 8.3, esta molécula se representa con dos dobles enlaces. Sin embargo, la regla del octeto también se cumple en una estructura de Lewis que tiene un enlace sencillo y uno triple. Si calculamos la carga formal para cada átomo de las estructuras en cuestión, tenemos

	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$	$\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$
e <sup>-</sup> valencia:	6 4 6	6 4 6
-(e <sup>-</sup> asignados al átomo):	6 4 6	7 4 5
carga formal:	0 0 0	-1 0 +1

Al ser el  $\text{CO}_2$  una molécula neutra, las cargas formales en ambas estructuras de Lewis suman cero.

Por regla general, cuando puede haber varias estructuras de Lewis, la más estable será aquella en la que (1) los átomos tengan las cargas formales más cercanas a cero y (2) cualesquier cargas negativas residan en los átomos más electronegativos. Así, se prefiere la primera estructura de Lewis para el  $\text{CO}_2$  porque los átomos no tienen carga formal.

Aunque el concepto de carga formal ayuda a decidir entre estructuras de Lewis alternas, *las cargas formales no representan cargas reales de los átomos*. Las diferencias de electronegatividad entre los átomos son importantes para determinar las distribuciones de carga reales en las moléculas e iones.



Ejercicios con el CD-ROM  
Cargas formales  
(Formal Charges)



Ejercicios con el CD-ROM  
Cargas formales  
(Formal Charges)

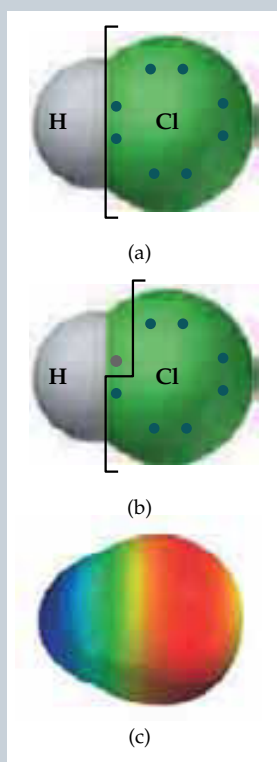
### Una perspectiva más detallada Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales

En el capítulo 4 presentamos las reglas para asignar *números de oxidación* a los átomos. La base de estos números es el concepto de electronegatividad. El número de oxidación de un átomo es la carga que tendría si sus enlaces fueran totalmente iónicos. Es decir, para determinar el número de oxidación, todos los electrones compartidos se cuentan con el átomo más electronegativo. Por ejemplo, consideremos la estructura de Lewis del HCl que se muestra en la figura 8.9(a) ▶. Para asignar números de oxidación, el par de electrones del enlace covalente entre los átomos se asigna al átomo de Cl, que es el más electronegativo. Este procedimiento confiere al Cl ocho electrones de capa de valencia, uno más que el átomo neutro. Así pues, se le asigna un número de oxidación de  $-1$ . El hidrógeno no tiene electrones de valencia cuando se usa este conteo, así que tiene un número de oxidación de  $+1$ .

En esta sección acabamos de ver otra forma de contar electrones que da pie a *cargas formales*. La carga formal se asigna haciendo caso omiso de la electronegatividad y repartiendo los electrones de los enlaces equitativamente entre los átomos enlazados. Consideremos otra vez la molécula del HCl, pero ahora dividamos el par de electrones de enlace equitativamente entre el H y el Cl como se muestra en la figura 8.9(b). En este caso, el Cl tiene asignados siete electrones, los mismos que el átomo neutro del Cl. Por tanto, la carga formal del Cl en este compuesto es 0. Asimismo, la carga formal del H es 0.

Ni el número de oxidación ni la carga formal representan con exactitud las cargas reales de los átomos. Los números de oxidación exageran el papel de la electronegatividad, mientras que las cargas formales no lo toman en cuenta para nada. Parece razonable que los electrones de los enlaces covalentes se repartan según las electronegatividades relativas de los átomos enlazados. En la figura 8.6 vemos que el Cl tiene una electronegatividad de 3.0, y el H, de 2.1. Por tanto, cabe esperar que el átomo de Cl, más electronegativo, tenga aproximadamente  $3.0/(3.0 + 2.1) = 0.59$  de la carga eléctrica del par de enlace, mientras que el átomo de H tiene  $2.1/(3.0 + 2.1) = 0.41$  de la carga. Dado que el enlace consta de dos electrones, la porción que corresponde al Cl es  $0.59 \times 2e = 1.18e$ , o sea,  $0.18e$  más que el átomo neutro del Cl. Esto da pie a una carga parcial de  $0.18^-$  en el Cl y  $0.18^+$  en el H.

El momento dipolar del HCl da una medida experimental de las cargas parciales de cada átomo. En el EJERCICIO TIPO 8.6 vimos que el momento dipolar del HCl indica una separación de cargas,

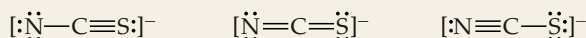


◀ **Figura 8.9** (a) Los números de oxidación se obtienen asignando todos los electrones compartidos al átomo más electronegativo (en este caso el Cl). (b) Las cargas formales se obtienen dividiendo equitativamente todos los electrones compartidos entre los átomos enlazados. (c) La distribución de densidad electrónica en una molécula de HCl se calcula con programas para computadora. Las regiones con carga relativamente más negativa son rojas; las de carga más positiva son azules. Es evidente que la carga negativa está localizada en el cloro.

con una carga parcial de  $0.178^+$  en el H y  $0.178^-$  en el Cl, lo cual prácticamente coincide con nuestra sencilla aproximación basada en electronegatividades. Aunque ese tipo de cálculo produce un valor aproximado para la magnitud de la carga de los átomos, la relación entre las electronegatividades y la separación de las cargas suele ser más complicada. Como ya vimos, se han desarrollado programas para computadora que utilizan principios de la mecánica cuántica y calculan las cargas parciales de los átomos, incluso en moléculas complejas. La figura 8.9(c) muestra una representación gráfica de la distribución de carga en el HCl.

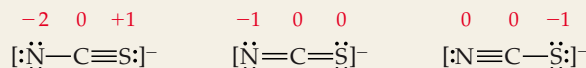
#### EJERCICIO TIPO 8.9

Tres posibles estructuras de Lewis para el ion tiocianato,  $\text{NCS}^-$ , son:



(a) Determine las cargas formales de los átomos en cada estructura. (b) ¿Cuál estructura de Lewis es más probable?

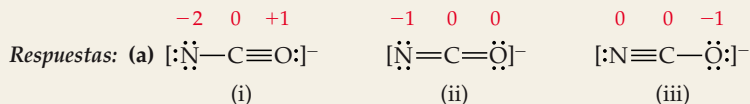
**Solución** (a) Los átomos de N, C y S neutros tienen 5, 4 y 6 electrones de valencia, respectivamente. Si aplicamos las reglas que acabamos de explicar, podremos determinar las siguientes cargas formales en las tres estructuras:



Como debe ser, la suma de las cargas formales en las tres estructuras da  $1-$ , que es la carga global del ion. (b) Como vimos en la Sección 8.4, el N es más electronegativo que el C y el S. Por tanto, esperaremos que la carga negativa formal resida en el átomo de N. Además, normalmente escogemos la estructura de Lewis que produce las cargas formales con magnitud más pequeña. Por estas dos razones, la estructura de en medio es la preferida para el ion  $\text{NCS}^-$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

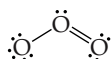
El ion cianato ( $\text{NCO}^-$ ), al igual que el ion tiocianato, tiene tres posibles estructuras de Lewis. (a) Dibuje esas tres estructuras y asigne cargas formales a los átomos de cada una. (b) ¿Cuál estructura de Lewis es la más probable?



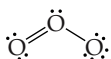
(b) La estructura (iii), que coloca una carga negativa en el oxígeno, el más electronegativo de los tres elementos, deberá ser la estructura de Lewis más importante.

## 8.6 Estructuras de resonancia

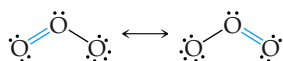
A veces nos topamos con moléculas o iones en los que la disposición conocida de los átomos no puede describirse adecuadamente con una sola estructura de Lewis. Consideremos el ozono,  $\text{O}_3$ , que consiste en moléculas flexionadas en las que ambas distancias  $\text{O—O}$  son iguales (Figura 8.10 ►). Puesto que cada átomo de oxígeno aporta seis electrones de capa de valencia, la molécula de ozono tiene 18 electrones de capa de valencia. Al escribir la estructura de Lewis, vemos que es necesario incluir un doble enlace para obtener un octeto de electrones en torno a cada átomo:



Sin embargo, esta estructura por sí sola no puede ser correcta, ya que requiere que un enlace  $\text{O—O}$  sea diferente del otro, lo que no concuerda con la estructura observada; cabe esperar que el doble enlace  $\text{O=O}$  sea más corto que el enlace sencillo  $\text{O—O}$ . Por otro lado, al dibujar la estructura de Lewis, habría sido igualmente fácil colocar el enlace  $\text{O=O}$  a la izquierda:

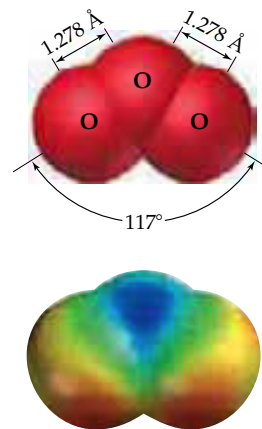


La colocación de los átomos en las dos estructuras de Lewis alternas para el ozono es la misma, pero la colocación de los electrones es diferente. Las estructuras de Lewis de este tipo se denominan **estructuras de resonancia**. Para describir la estructura del ozono correctamente, escribimos ambas estructuras de Lewis e indicamos que la molécula real está descrita por un promedio de las dos estructuras de resonancia:



La flecha con dos puntas indica que las estructuras mostradas son estructuras de resonancia.

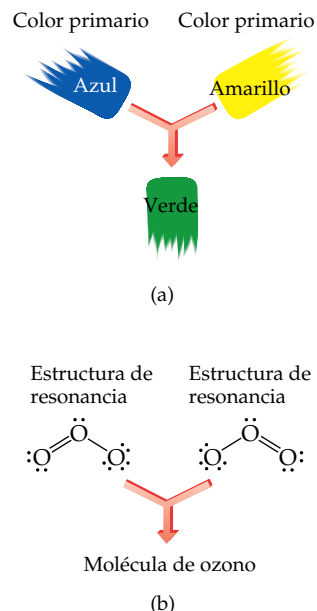
Para entender por qué ciertas moléculas requieren más de una estructura de resonancia, podemos hacer una analogía con la mezcla de pinturas (Figura 8.11 ►). El azul y el amarillo son colores primarios de pigmentos de pintura. Una mezcla de partes iguales de pigmentos azul y amarillo produce un pigmento verde. No podemos describir la pintura verde en términos de un solo color primario, pero de todos modos tiene su propia identidad. La pintura verde no oscila entre sus dos colores



► **Figura 8.10** Estructura molecular (arriba) y diagrama de distribución de electrones (abajo) del ozono.



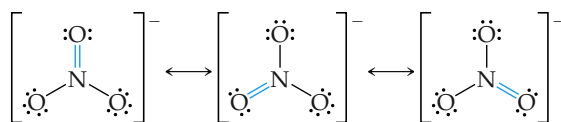
Ejercicios con el CD-ROM  
Estructuras de resonancia  
(Resonance Structures)



► **Figura 8.11** La descripción de una molécula como una mezcla de estructuras de resonancia diferentes es similar a la descripción de un color de pintura como una mezcla de colores primarios. (a) Describimos la pintura verde como una mezcla de azul y amarillo. No podemos describir el verde como un solo color primario. (b) La molécula de ozono es una mezcla de dos estructuras de resonancia. No podemos describir la molécula de ozono en términos de una sola estructura de Lewis.

primarios; no es azul parte del tiempo y amarilla el resto del tiempo. De forma análoga, las moléculas como el ozono no se pueden describir con una sola estructura de Lewis en la que los electrones están “fijos” en una disposición dada. En vez de ello, la verdadera disposición de los electrones debe considerarse como una mezcla de dos (o más) estructuras de Lewis. Por analogía con la pintura verde, la molécula tiene su propia identidad distinta de las estructuras de resonancia individuales; *no* oscila rápidamente entre sus diferentes estructuras de resonancia. Por ejemplo, la molécula de ozono siempre tiene dos enlaces O—O equivalentes cuya longitud es intermedia entre las longitudes de los enlaces oxígeno-oxígeno sencillo y doble. Otra forma de ver esto es decir que las reglas para dibujar estructuras de Lewis no nos permiten tener una sola estructura que represente adecuadamente la molécula de ozono. Por ejemplo, no hay reglas para dibujar medios enlaces. Sin embargo, sí podemos dibujar dos estructuras equivalentes de Lewis que, al promediarse, den algo muy parecido a lo que se observa.

Como ejemplo adicional de estructuras de resonancia, consideremos el ion nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , para el cual es posible dibujar tres estructuras de Lewis equivalentes:

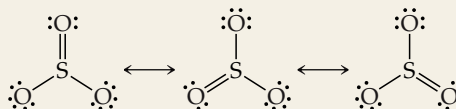


Observe que la disposición de los átomos es la misma en todas las estructuras; lo único diferente es la colocación de los electrones. Al escribir estructuras de resonancia, los mismos átomos deben estar unidos unos a otros en todas las estructuras, de modo que las únicas diferencias estén en el acomodo de los electrones. Las tres estructuras de Lewis juntas describen adecuadamente el ion nitrato, que tiene tres distancias N—O iguales. En algunos casos, puede suceder que las estructuras de Lewis no sean equivalentes; una o más estructuras podrían representar un acomodo más estable que otras posibilidades. Encontraremos ejemplos de esto más adelante.

#### EJERCICIO TIPO 8.10

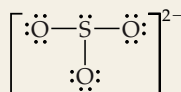
¿Para cuál entidad predecimos los enlaces azufre-oxígeno más cortos,  $\text{SO}_3$  o  $\text{SO}_3^{2-}$ ?

**Solución** El átomo de azufre tiene seis electrones de capa de valencia, lo mismo que el oxígeno. Por tanto, el  $\text{SO}_3$  contiene 24 electrones de capa de valencia. Al escribir la estructura de Lewis, vemos que es posible dibujar tres estructuras de resonancia equivalentes:



Al igual que en el ejemplo anterior con  $\text{NO}_3^-$ , la estructura real del  $\text{SO}_3$  es una mezcla equitativa de estas estructuras. Por tanto, las distancias de los enlaces S—O deberán estar a un tercio de la distancia entre un enlace sencillo y uno doble. Es decir, deberán ser más cortos que los enlaces sencillos pero no tan cortos como un doble enlace.

El ion  $\text{SO}_3^{2-}$  tiene 26 electrones, lo que da lugar a la siguiente estructura de Lewis:

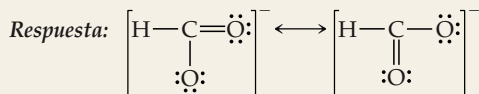


En este caso todos los enlaces S—O son sencillos.

Nuestro análisis de cada caso sugiere que  $\text{SO}_3$  debe tener los enlaces S—O más cortos, y  $\text{SO}_3^{2-}$  los más largos. Esto concuerda con los datos experimentales; la longitud del enlace S—O en el  $\text{SO}_3$  es de 1.42 Å, en tanto que en el  $\text{SO}_3^{2-}$  es de 1.51 Å.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

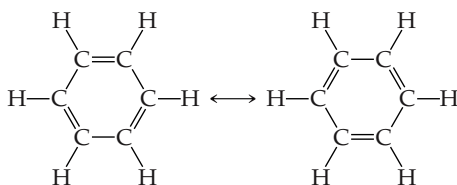
Dibuje dos estructuras de resonancia equivalentes para el ion formato,  $\text{HCO}_2^-$ .



### Resonancia en el benceno

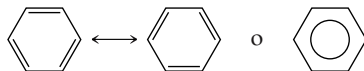
La resonancia es un concepto extremadamente importante para describir los enlaces en moléculas orgánicas, sobre todo en las llamadas moléculas *aromáticas*. Las moléculas orgánicas aromáticas incluyen el hidrocarburo llamado *benceno*, que tiene la fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Figura 8.12 ►). Los seis átomos de carbono del benceno están enlazados en un anillo hexagonal, con un átomo de H unido a cada átomo de C.

Podemos escribir dos estructuras de Lewis equivalentes para el benceno, cada una de las cuales satisface la regla del octeto. Estas dos estructuras están en resonancia:



Cada una de estas estructuras de Lewis muestra tres enlaces sencillos C—C y tres enlaces dobles C=C, pero los dobles enlaces están en diferentes lugares en las dos estructuras. La estructura experimental del benceno indica que los seis enlaces C—C tienen la misma longitud, 1.40 Å, intermedia entre los valores de un enlace C—C sencillo (1.54 Å) y un doble enlace C=C (1.34 Å).

Podemos representar el benceno omitiendo los átomos de hidrógeno unidos a carbono y mostrando sólo el armazón carbono-carbono sin rotular los vértices. En esta convención, la resonancia de la molécula de benceno se representa así:



A fin de subrayar la resonancia entre dos estructuras de Lewis, el benceno suele representarse como un hexágono con un círculo en su interior. Esto hace hincapié en el hecho de que los dobles enlaces C=C no se pueden asignar a aristas específicas del hexágono. Los químicos utilizan ambas representaciones del benceno indistintamente.

La disposición de los enlaces en el benceno le confiere una estabilidad especial. En consecuencia, literalmente millones de compuestos orgánicos contienen los anillos de seis miembros característicos del benceno. Muchos de esos compuestos son importantes en bioquímica, en farmacia y en la producción de materiales modernos. Hablaremos más acerca de los enlaces del benceno en el capítulo 9, y de su inusitada estabilidad, en el capítulo 25.



(a)



(b)

▲ **Figura 8.12** (a) El benceno se obtiene por destilación de combustibles fósiles. Cada año se producen más de 16,000 billones de libras de benceno en Estados Unidos. El benceno es un carcinógeno, por lo que su empleo se regula estrictamente. (b) La molécula de benceno es un hexágono regular de átomos de carbono con un átomo de hidrógeno unido a cada uno.



## 8.7 Excepciones a la regla del octeto

La regla del octeto es tan sencilla y útil para introducir los conceptos básicos de los enlaces que podríamos suponer que siempre se obedece. No obstante, en la Sección 8.2 mencionamos su limitación al tratar con compuestos iónicos de los metales de transición. La regla del octeto falla también en muchas situaciones en las que intervienen enlaces covalentes. Tales excepciones a la regla del octeto son de tres tipos principales:

1. Moléculas con número impar de electrones
2. Moléculas en las que un átomo tiene menos de un octeto
3. Moléculas en las que un átomo tiene más de un octeto

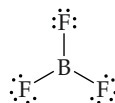
### Número impar de electrones

En casi todas las moléculas el número de electrones es par, y hay un apareamiento completo de los electrones. No obstante, en unas cuantas moléculas, como  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , el número de electrones es impar. Es imposible aparear totalmente estos electrones, y tampoco puede lograrse un octeto en torno a todos los átomos. Por ejemplo, el  $\text{NO}$  contiene  $5 + 6 = 11$  electrones de valencia. Las dos estructuras de Lewis más importantes para esta molécula se muestran al margen.

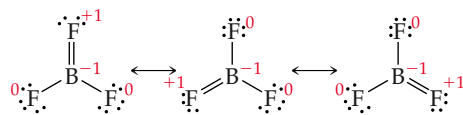


### Menos de un octeto

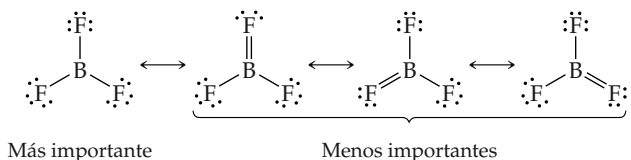
Un segundo tipo de excepción se da cuando hay menos de ocho electrones alrededor de un átomo en una molécula o ion poliatómico. Ésta también es una situación relativamente rara y suele encontrarse en compuestos de boro y berilio. Por ejemplo, consideremos el trifluoruro de boro,  $\text{BF}_3$ . Si seguimos los primeros cuatro pasos del procedimiento que presentamos al principio de la Sección 8.5 para dibujar estructuras de Lewis, llegaremos a la estructura siguiente:





Sólo hay seis electrones alrededor del átomo de boro. En esta estructura de Lewis, las cargas formales de los átomos de B y F son cero. Podríamos completar el octeto alrededor del boro formando un doble enlace (paso 5). Al hacerlo, vemos que hay tres estructuras de resonancia equivalentes (se muestra en rojo la carga formal de cada átomo):



Estas estructuras de Lewis obligan a un átomo de flúor a compartir electrones adicionales con el átomo de boro, lo cual no es congruente con la elevada electronegatividad del flúor. De hecho, las cargas formales nos dicen que se trata de una situación desfavorable: El átomo de F que interviene en el doble enlace  $\text{B}=\text{F}$  tiene una carga formal de +1, mientras que el átomo de B, menos electronegativo, tiene una carga formal de -1. Por tanto, las estructuras de Lewis en las que hay un doble enlace  $\text{B}-\text{F}$  son menos importantes que aquella en la que hay menos de un octeto alrededor del boro:



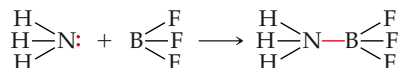
 Ejercicios con el CD-ROM  
Excepciones a la regla del octeto  
(Exceptions to the Octet Rule)

 Ejercicios con el CD-ROM  
 $\text{BF}_3$   
( $\text{BF}_3$ )

Normalmente representamos el  $\text{BF}_3$  únicamente con la estructura de resonancia de la extrema izquierda en la que sólo hay seis electrones de capa de valencia alrededor del boro. El comportamiento químico del  $\text{BF}_3$  es congruente con esta representación: el  $\text{BF}_3$  reacciona vigorosamente con moléculas que tienen un par de electrones no compartido, el cual puede servir para formar un enlace con el boro. Por ejemplo, el  $\text{BF}_3$  reacciona con amoníaco,  $\text{NH}_3$ , para formar el compuesto  $\text{NH}_3\text{BF}_3$ :



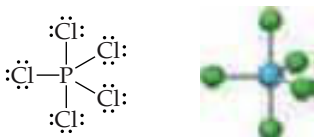
Ejercicios con el CD-ROM  
 $\text{NH}_3\text{BF}_3$   
( $\text{NH}_3\text{BF}_3$ )



En este compuesto estable, el boro tiene un octeto de electrones.

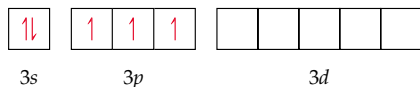
### Más de un octeto

La tercera clase de excepciones, y la más grande, consiste en moléculas o iones en los que hay más de ocho electrones en la capa de valencia de un átomo. Si dibujamos la estructura de Lewis para el  $\text{PCl}_5$ , por ejemplo, nos vemos obligados a “expandir” la capa de valencia y colocar 10 electrones alrededor del átomo de fósforo central:



Otros ejemplos de moléculas y iones con capas de valencia “expandidas” son  $\text{SF}_4$ ,  $\text{AsF}_6^-$  e  $\text{ICl}_4^-$ . Las moléculas correspondientes con un átomo del segundo periodo, como el  $\text{NCl}_5$  y el  $\text{OF}_4$ , no existen. Veamos por qué sólo se observan capas de valencia expandidas en elementos a partir del periodo 3 de la tabla periódica.

Los elementos del segundo periodo sólo tienen orbitales de valencia  $2s$  y  $2p$  disponibles para formar enlaces. Puesto que estos orbitales pueden contener un máximo de ocho electrones, nunca encontramos más de un octeto de electrones alrededor de elementos del segundo periodo. En cambio, los elementos del tercer periodo en adelante tienen orbitales  $ns$  y  $np$  y  $nd$  sin llenar, que pueden servir para formar enlaces. Por ejemplo, el diagrama de orbitales para la capa de valencia de un átomo de fósforo es el siguiente:



Aunque los elementos del tercer periodo como el fósforo a menudo satisfacen la regla del octeto, como en el  $\text{PCl}_3$ , también es común que excedan un octeto, utilizando aparentemente sus orbitales  $d$  vacíos para dar cabida a electrones adicionales.\*

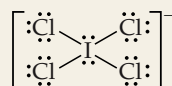
El tamaño también desempeña un papel importante para determinar si un átomo puede o no dar cabida a más de ocho electrones. Cuanto más grande sea el átomo central, más electrones podrán rodearlo. Por tanto, los casos de capas de valencia expandidas aumentan al incrementarse el tamaño del átomo central. El tamaño de los átomos circundantes también es importante. Las capas de valencia expandidas se presentan con mayor frecuencia cuando el átomo central está unido a los átomos más pequeños y más electronegativos, como F, Cl y O.

\* Con base en cálculos teóricos recientes, algunos químicos han puesto en duda el hecho de que los orbitales de valencia  $d$  se utilicen realmente en los enlaces de moléculas y iones con capas de valencia expandidas. No obstante, la presencia de orbitales de valencia  $d$  en el periodo 3 y subsecuentes ofrece la explicación más sencilla de este fenómeno, sobre todo dentro del alcance de un texto de química general.

**EJERCICIO TIPO 8.11**

Dibuje la estructura de Lewis para el  $\text{ICl}_4^-$ .

**Solución** El yodo (grupo 7A) tiene 7 electrones de valencia; cada cloro (grupo 7A) también tiene 7; se añade un electrón adicional para dar cuenta de la carga  $1^-$  del ion. Por tanto, el número total de electrones de valencia es de  $7 + 4(7) + 1 = 36$ . El átomo central del ion es el de I. Si colocamos 8 electrones alrededor de cada átomo de Cl (incluido un par de electrones entre el I y cada Cl para representar los enlaces sencillos entre estos átomos) ocuparemos  $8 \times 4 = 32$  electrones. Por tanto, nos quedan  $36 - 32 = 4$  electrones que colocar en el átomo mayor, el yodo:



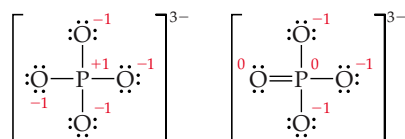
El yodo tiene 12 electrones a su alrededor, lo que excede el octeto normal de electrones.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) ¿Cuál de los átomos siguientes nunca se encuentra con más de un octeto de electrones a su alrededor: S, C, P, Br? (b) Dibuje la estructura de Lewis para  $\text{XeF}_2$ .

**Respuestas:** (a) C; (b)  $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{—}\ddot{\text{Xe}}\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}$

En ocasiones el lector podría ver estructuras de Lewis escritas con octetos expandidos aunque sea posible dibujar estructuras con un octeto. Por ejemplo, considere las siguientes estructuras de Lewis para el ion fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ :



Las cargas formales de los átomos se muestran en rojo. A la izquierda, el átomo de P tiene un octeto; a la derecha, el átomo de P tiene un octeto expandido de cinco pares de electrones. Se utiliza comúnmente la estructura de la derecha para el  $\text{PO}_4^{3-}$  porque tiene cargas formales más pequeñas en los átomos. La mejor representación del ion  $\text{PO}_4^{3-}$  es una serie de tales estructuras de Lewis en resonancia unas con otras. Sin embargo, cálculos teóricos basados en la mecánica cuántica sugieren que la estructura de la izquierda es la mejor estructura de Lewis individual para el ion fosfato. En general, al escoger entre estructuras de Lewis alternas, es mejor escoger la que satisface la regla del octeto si tal cosa es posible.

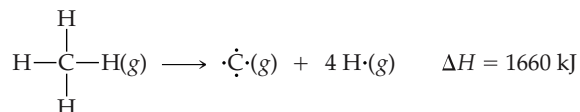
## 8.8 Fuerza de los enlaces covalentes

La estabilidad de una molécula tiene que ver con la fuerza de los enlaces covalentes que contiene. La fuerza de un enlace covalente entre dos átomos está determinada por la energía necesaria para romper esa unión. Es más fácil relacionar la fuerza de los enlaces con el cambio de entalpía en las reacciones en las que esos enlaces se rompen.  $\infty$  (Sección 5.4) La **entalpía de enlace** es el cambio de entalpía,  $\Delta H$ , para la ruptura de un enlace dado en un mol de la sustancia gaseosa. Por ejemplo, la entalpía de enlace para la unión entre los átomos de cloro en la molécula de  $\text{Cl}_2$  es el cambio de entalpía que se da cuando un mol de  $\text{Cl}_2$  se disocia en átomos de cloro:



Utilizamos la designación  $D$ (tipo de enlace) para representar las entalpías de enlace.

Es relativamente fácil asignar entalpías de enlace a los enlaces de moléculas diatómicas; la entalpía de enlace no es sino la energía requerida para disociar la molécula diatómica en sus átomos componentes. Sin embargo, en el caso de enlaces que se dan sólo en moléculas poliatómicas (como el enlace C—H), por lo regular es necesario utilizar entalpías de enlace promedio. Por ejemplo, podríamos usar el cambio de entalpía para el siguiente proceso (llamado *atomización*) para definir una entalpía de enlace promedio para el enlace C—H.



Puesto que el metano tiene cuatro enlaces C—H equivalentes, el calor de atomización es igual a las entalpías de enlace totales de los cuatro enlaces C—H. Por consiguiente, la entalpía de enlace C—H media para CH<sub>4</sub> es  $D(\text{C—H}) = (1660/4) \text{ kJ/mol} = 415 \text{ kJ/mol}$ .

La entalpía de enlace para un conjunto de átomos dado, digamos C—H, depende del resto de la molécula de la que forma parte. Sin embargo, la variación de una molécula a otra generalmente es pequeña. Esto apoya la idea de que los pares de electrones enlazantes están localizados entre los átomos. Si consideramos las entalpías de enlace C—H en muchos compuestos distintos, veremos que la entalpía de enlace promedio es de 413 kJ/mol, que es muy cercana al valor de 415 kJ/mol que calculamos a partir del CH<sub>4</sub>.

En la tabla 8.4 ▼ se dan varias entalpías de enlace promedio. La *entalpía de enlace siempre es una cantidad positiva*; siempre se requiere energía para romper enlaces químicos. Por otro lado, siempre se libera energía cuando se forma un enlace entre dos átomos o fragmentos moleculares gaseosos. Cuanto mayor sea la entalpía de enlace, más fuerte será el enlace.

Una molécula con enlaces químicos fuertes generalmente tiene una tendencia menor a sufrir cambios químicos que una con enlaces débiles. Esta relación entre la fuerza de los enlaces y la estabilidad química ayuda a explicar la forma química en



Ejercicios con el CD-ROM  
Entalpía de enlace  
(Bond Enthalpy)

**TABLA 8.4** Entalpías de enlace promedio (kJ/mol)

Enlaces sencillos							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Enlaces múltiples							
C=C	614	N=N	418	O <sub>2</sub>	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C≡O	1072						

que muchos elementos se encuentran en la naturaleza. Por ejemplo, los enlaces Si—O se cuentan entre los más fuertes que forma el silicio. Por ello, no debe extrañarnos que el SiO<sub>2</sub> y otras sustancias que contienen enlaces Si—O (silicatos) sean tan comunes; se estima que más del 90% de la corteza terrestre se compone de SiO<sub>2</sub> y silicatos.

### Entalpías de enlace y entalpías de reacción

Podemos utilizar las entalpías promedio de enlace de la tabla 8.4 para estimar las entalpías de reacciones en las que se rompen enlaces y se forman enlaces nuevos. Este procedimiento nos permite estimar rápidamente si una reacción dada será endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) o exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), aun si no conocemos  $\Delta H_f^\circ$  para todas las especies químicas que intervienen. Nuestra estrategia para estimar entalpías de reacción es una aplicación directa de la ley de Hess.  $\infty$  (Sección 5.6) Aprovechamos el hecho de que la ruptura de enlaces siempre es un proceso endotérmico ( $\Delta H$  positivo) y que la formación de enlaces siempre es exotérmica ( $\Delta H$  negativo). Por tanto, imaginamos que la reacción ocurre en dos pasos: (1) Proporcionamos suficiente energía para romper los enlaces que están presentes en los reactivos pero no en los productos. En este paso la entalpía del sistema aumenta por la suma de las entalpías de enlace de los enlaces que se rompen. (2) Formamos los enlaces que están presentes en los productos y que no estaban presentes en los reactivos. Este paso libera energía y baja la entalpía del sistema por la suma de las entalpías de los enlaces que se forman. La entalpía de la reacción,  $\Delta H_r$ , se estima como la suma de las entalpías de los enlaces rotos menos la suma de las entalpías de enlace de los nuevos enlaces formados:

$$\Delta H_r = \Sigma(\text{entalpías de los enlaces rotos}) - \Sigma(\text{entalpías de los enlaces formados}) \quad [8.12]$$

Consideremos, por ejemplo, la reacción en fase gaseosa entre el metano (CH<sub>4</sub>) y el cloro para producir cloruro de metilo (CH<sub>3</sub>Cl) y cloruro de hidrógeno (HCl):

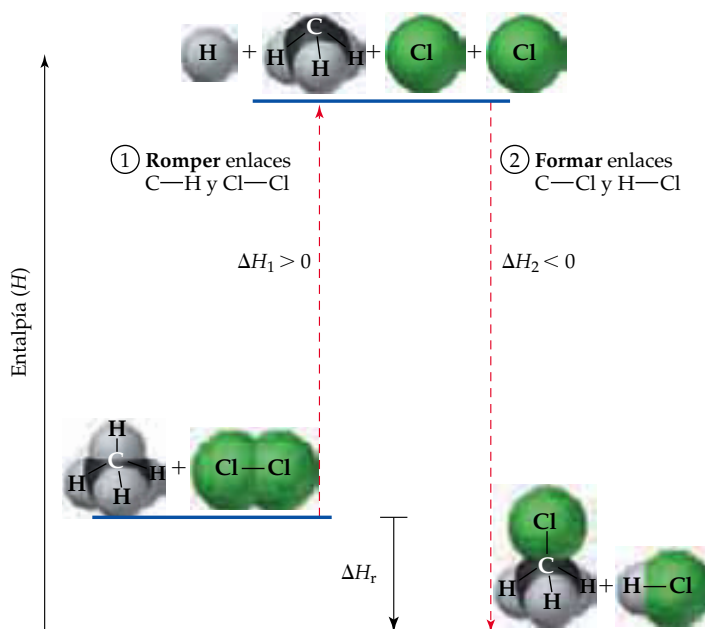


Nuestro procedimiento de dos pasos se bosqueja en la figura 8.13  $\blacktriangledown$ . Observamos que en el curso de esta reacción se rompen y forman los enlaces siguientes:

Enlaces rotos: 1 mol C—H, 1 mol Cl—Cl

Enlaces formados: 1 mol C—Cl, 1 mol H—Cl

► **Figura 8.13** Ilustración del empleo de las entalpías promedio de enlace para calcular  $\Delta H_r$  para la reacción de la ecuación 8.13. La ruptura de los enlaces C—H y Cl—Cl produce un cambio de entalpía positivo ( $\Delta H_1$ ), en tanto que la formación de los enlaces C—Cl e H—Cl causa un cambio de entalpía negativo ( $\Delta H_2$ ). Los valores de  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  se estiman a partir de los valores de la tabla 8.4. Por la ley de Hess,  $\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$ .



Primero suministramos suficiente energía para romper los enlaces C—H y Cl—Cl, lo que eleva la entalpía del sistema. Luego formamos los enlaces C—Cl y H—Cl, lo que libera energía y reduce la entalpía del sistema. Utilizando la ecuación 8.12 y los datos de la tabla 8.4, estimamos que la entalpía de la reacción es

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= [D(\text{C—H}) + D(\text{Cl—Cl})] - [D(\text{C—Cl}) + D(\text{H—Cl})] \\ &= (413 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}) - (328 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ}) = -104 \text{ kJ}\end{aligned}$$

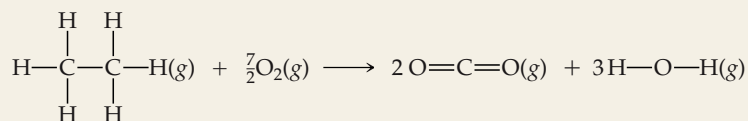
La reacción es exotérmica porque los enlaces de los productos (sobre todo el enlace H—Cl) son más fuertes que los enlaces de los reactivos (sobre todo el enlace Cl—Cl).

Por lo regular sólo utilizamos las entalpías de enlace para estimar  $\Delta H_r$  si no tenemos a mano los valores de  $\Delta H_f^\circ$  requeridos. En el caso de la reacción anterior, no podemos calcular  $\Delta H_r$  a partir de los valores de  $\Delta H_f^\circ$  y la ley de Hess porque el valor de  $\Delta H_f^\circ$  para  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$  no está dado en el apéndice C. Si obtenemos el valor de  $\Delta H_f^\circ$  para  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$  de otra fuente (como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*) y utilizamos la Ecuación 5.31, encontraremos que  $\Delta H_r = -99.8 \text{ kJ}$  para la reacción de la ecuación 8.13. Así, el empleo de las entalpías de enlace promedio proporciona una estimación razonablemente exacta del cambio real de entalpía en la reacción.

Es importante recordar que las entalpías de enlace se obtienen para moléculas gaseosas y que con frecuencia son valores promediados. No obstante, las entalpías promedio de enlace son útiles para estimar entalpías de reacción rápidamente, sobre todo para reacciones en fase gaseosa.

### EJERCICIO TIPO 8.12

Utilizando la tabla 8.4, estime  $\Delta H$  para la reacción siguiente (donde mostramos explícitamente los enlaces participantes en los reactivos y productos):



### Solución

**Análisis:** Nos piden estimar el cambio de entalpía en un proceso químico utilizando valores promedio para los enlaces químicos que se rompen en los reactivos y se forman en los productos.

**Estrategia:** En los reactivos, debemos romper seis enlaces C—H y un enlace C—C en el  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; también rompemos  $\frac{7}{2}$  enlaces  $\text{O}_2$ . En los productos, formamos cuatro enlaces C=O (dos en cada  $\text{CO}_2$ ) y seis enlaces O—H (dos en cada  $\text{H}_2\text{O}$ ).

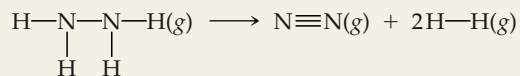
**Resolución:** Utilizando la ecuación 8.12 y datos de la tabla 8.4, tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H &= 6D(\text{C—H}) + D(\text{C—C}) + \frac{7}{2}D(\text{O}_2) - 4D(\text{C=O}) - 6D(\text{O—H}) \\ &= 6(413 \text{ kJ}) + 348 \text{ kJ} + \frac{7}{2}(495 \text{ kJ}) - 4(799 \text{ kJ}) - 6(463 \text{ kJ}) \\ &= 4558 \text{ kJ} - 5974 \text{ kJ} \\ &= -1416 \text{ kJ}\end{aligned}$$

**Comprobación:** La estimación anterior puede compararse con el valor de  $-1428 \text{ kJ}$  calculado a partir de datos termoquímicos más exactos. La coincidencia es buena.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Utilizando la tabla 8.4, estime  $\Delta H$  para la reacción siguiente:



**Respuesta:**  $-86 \text{ kJ}$



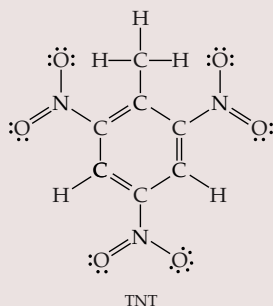
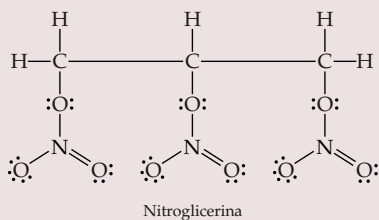
## La química en acción Los explosivos y Alfred Nobel

Es posible almacenar cantidades enormes de energía en enlaces químicos. Tal vez la ilustración más gráfica de este hecho se observa en ciertas sustancias moleculares que se usan como explosivos. Nuestra explicación de las entalpías de enlace nos permite examinar con mayor detalle algunas de las propiedades de las sustancias explosivas.

Un explosivo debe tener las características siguientes: (1) se debe descomponer de forma muy exotérmica; (2) los productos de su descomposición deben ser gaseosos, de modo que una presión de gas tremenda acompañe la descomposición; (3) la descomposición debe ocurrir con gran rapidez; y (4) el explosivo debe ser lo bastante estable como para que se pueda detonar de manera predecible. La combinación de los tres primeros efectos da lugar a la generación violenta de calor y gases.

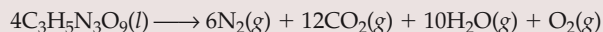
Para dar la reacción más exotérmica, un explosivo debe tener enlaces químicos débiles y descomponerse en moléculas con enlaces muy fuertes. Si examinamos las entalpías de enlace (Tabla 8.4), veremos que los enlaces  $\text{N}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}$ , y  $\text{C}=\text{O}$  están entre los más fuertes. Por tanto, no debe sorprendernos que los explosivos por lo regular se diseñen a modo de producir los gases  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Casi siempre se produce también vapor de agua.

Muchos explosivos comunes son moléculas orgánicas que contienen grupos nitro ( $\text{NO}_2$ ) o nitrato ( $\text{NO}_3$ ) unidos a un esqueleto de carbono. Las estructuras de dos de los explosivos más conocidos, nitroglicerina y trinitrotolueno (TNT), se muestran en seguida. El TNT contiene el anillo de seis miembros característico del benceno.



La nitroglicerina es un líquido aceitoso color amarillo claro, y es muy sensible a los choques: a veces es suficiente agitar el líquido para

causar su descomposición explosiva en nitrógeno, dióxido de carbono, agua y oxígeno gaseosos:



Las elevadas entalpías de enlace de las moléculas de  $\text{N}_2$  (941 kJ/mol),  $\text{CO}_2$  ( $2 \times 799$  kJ/mol) y agua ( $2 \times 463$  kJ/mol) hacen que esta reacción sea enormemente exotérmica. La nitroglicerina es un explosivo excepcionalmente inestable porque está en un *equilibrio explosivo* casi perfecto: con la excepción de una pequeña cantidad de  $\text{O}_2(\text{g})$  que se produce, los únicos productos son  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Cabe señalar también que, a diferencia de las reacciones de combustión (Sección 3.2), las explosiones son autosuficientes. No se requiere otro reactivo, como el  $\text{O}_2(\text{g})$ , para la descomposición explosiva.

En vista de la inestabilidad de la nitroglicerina, es muy difícil usarla como explosivo controlable. El inventor sueco Alfred Nobel (Figura 8.14 ▼) descubrió que si se mezcla nitroglicerina con un material sólido absorbente, como tierra de diatomeas o celulosa, se obtiene un explosivo sólido (*dinamita*) que es mucho más seguro que la nitroglicerina líquida.



▲ **Figura 8.14** Alfred Nobel (1833-1896), el inventor sueco de la dinamita. Según muchos relatos, el descubrimiento efectuado por Nobel de que la nitroglicerina podía hacerse más estable absorbiéndola en celulosa fue un accidente. Este descubrimiento convirtió a Nobel en un hombre muy rico. Sin embargo, también era un hombre complejo y solitario, quien nunca se casó, a menudo estaba enfermo y padecía depresión crónica. Había inventado el más potente explosivo militar conocido hasta entonces, pero apoyaba vigorosamente los movimientos internacionales en pro de la paz. Su testamento estipuló que su fortuna debía utilizarse para establecer premios que habrían de otorgarse a quienes “hubieran conferido los mayores beneficios a la humanidad”, incluida la promoción de la paz y la “fraternidad entre las naciones”. El premio Nobel es tal vez el galardón más anhelado que un científico, economista, escritor o promotor de la paz puede recibir.

**TABLA 8.5** Longitudes promedio de enlace para algunos enlaces sencillos, dobles y triples

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Enlace	Longitud de enlace (Å)
C—C	1.54	N—N	1.47
C=C	1.34	N=N	1.24
C≡C	1.20	N≡N	1.10
C—N	1.43	N—O	1.36
C=N	1.38	N=O	1.22
C≡N	1.16		
		O—O	1.48
C—O	1.43	O=O	1.21
C=O	1.23		
C≡O	1.13		

### Fuerza de los enlaces y longitud de los enlaces

Así como podemos definir una entalpía de enlace promedio, también podemos definir una **longitud de enlace** promedio para varios tipos de enlaces comunes. La longitud de enlace se define como la distancia entre los núcleos de los átomos que participan en el enlace. Algunas de estas longitudes se dan en la tabla 8.5 ▲. Tiene interés especial la relación entre la entalpía de enlace, la longitud de enlace y el número de enlaces entre los átomos. Por ejemplo, podemos utilizar datos de las tablas 8.4 y 8.5 para comparar las longitudes de enlace y las entalpías de enlace de los enlaces carbono-carbono sencillos, dobles y triples:

C—C	C=C	C≡C
1.54 Å	1.34 Å	1.20 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

Al aumentar el número de enlaces entre los átomos de carbono, la entalpía de enlace aumenta y la longitud de enlace disminuye; es decir, los átomos de carbono se sujetan con mayor fuerza y están más juntos. En general, *al aumentar el número de enlaces entre dos átomos, el enlace se vuelve más corto y fuerte.*

#### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 8: SÍNTESIS DE CONCEPTOS

El fosgeno, una sustancia que se usó como gas venenoso durante la Primera Guerra Mundial, se llama así porque inicialmente se le preparó por la acción de la luz solar sobre una mezcla de monóxido de carbono y cloro gaseosos. Su nombre proviene de los vocablos griegos *phos* (luz) y *genes* (nacido de). El fosgeno tiene la composición elemental siguiente: 12.14% C, 16.17% O y 71.69% Cl en masa. Su masa molar es de 98.9 g/mol. **(a)** Determine la fórmula molecular de este compuesto. **(b)** Dibuje tres estructuras de Lewis para la molécula que satisfagan la regla del octeto para cada átomo. (Los átomos de Cl y O se unen a C.) **(c)** Con base en las cargas formales, determine cuál estructura de Lewis es la más probable. **(d)** Utilizando entalpías promedio de enlace, estime  $\Delta H$  para la formación de fosgeno gaseoso a partir de  $\text{CO}(g)$  y  $\text{Cl}_2(g)$ .

**Solución** **(a)** La fórmula empírica del fosgeno se puede determinar a partir de su composición elemental. ∞ (Sección 3.5) Suponiendo 100 g del compuesto, calculamos el número de moles de C, O y Cl en esa muestra:

$$(12.14 \text{ g C}) \left( \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 1.011 \text{ mol C}$$

$$(16.17 \text{ g O}) \left( \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} \right) = 1.011 \text{ mol O}$$

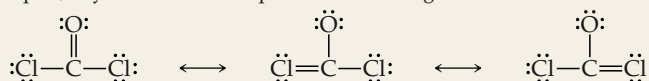
$$(71.69 \text{ g Cl}) \left( \frac{1 \text{ mol Cl}}{35.45 \text{ g Cl}} \right) = 2.022 \text{ mol Cl}$$

La razón del número de moles de cada elemento, que se obtiene dividiendo cada número de moles entre la cantidad más pequeña, nos indica que hay 1 C y 1 O por cada 2 Cl en la fórmula empírica,  $\text{COCl}_2$ .

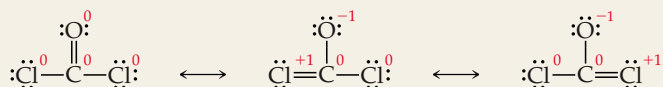


La masa molar de la fórmula empírica es  $12.01 + 16.00 + 2(35.5) = 98.91$  g/mol, la misma que la masa molecular. Por tanto,  $\text{COCl}_2$  es la fórmula molecular.

(b) El carbono tiene 4 electrones de valencia, el oxígeno tiene 6 y el cloro tiene 7, lo que da  $4 + 5 + 2(7) = 24$  electrones para las estructuras de Lewis. Si dibujamos una estructura de Lewis únicamente con enlaces sencillos, el átomo de carbono central no tendrá un octeto. Si usamos enlaces múltiples, hay tres estructuras que satisfacen la regla del octeto:

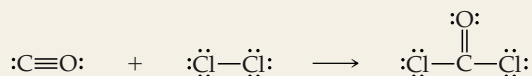


(c) El cálculo de las cargas formales de cada átomo da:



Cabe esperar que la primera estructura sea la más importante porque tiene las cargas formales más bajas en cada átomo. Efectivamente, la molécula suele representarse con esa estructura de Lewis.

(d) Si escribimos la ecuación química en términos de las estructuras de Lewis de las moléculas, tenemos



Por tanto, esta reacción implica romper un enlace  $\text{C}\equiv\text{O}$  y un enlace  $\text{Cl—Cl}$  y formar un enlace  $\text{C=O}$  y dos enlaces  $\text{C—Cl}$ . Con las entalpías de enlace de la tabla 8.4, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta H &= D(\text{C}\equiv\text{O}) + D(\text{Cl—Cl}) - D(\text{C=O}) - 2D(\text{C—Cl}) \\ &= 1072 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ} - 799 \text{ kJ} - 2(328 \text{ kJ}) = -141 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 8.1** En este capítulo nos hemos concentrado en las interacciones que dan lugar a la formación de **enlaces químicos**. Clasificamos estos enlaces en tres grupos amplios: **enlaces iónicos**, que son las fuerzas electrostáticas que existen entre iones con carga opuesta; **enlaces covalentes**, en los que se comparten electrones entre dos átomos; y **enlaces metálicos**, que unen a los átomos en los metales. La formación de enlaces implica interacciones de los electrones más externos de los átomos, llamados electrones de valencia. Los electrones de valencia de un átomo se pueden representar con símbolos de electrón-punto, llamados **símbolos de Lewis**. Las tendencias de los átomos a ganar, perder o compartir sus electrones de valencia con frecuencia siguen la **regla del octeto**, que puede verse como un intento por parte de los átomos de alcanzar una configuración electrónica de gas noble.

**Sección 8.2** Los enlaces iónicos son resultado de la transferencia completa de electrones de un átomo a otro, con la formación de una red tridimensional de partículas cargadas. La estabilidad de las sustancias iónicas se debe a las fuertes atracciones electrostáticas entre un ion y los iones circundantes de carga opuesta. La magnitud de tales interacciones se mide por la **energía de red**, que es la energía necesaria para

separar una red iónica en iones gaseosos. La energía de red aumenta al incrementar la carga de los iones y al disminuir la distancia entre ellos. El ciclo **Born-Haber** es un ciclo termoquímico útil en el que utilizamos la ley de Hess para calcular la energía de red como la suma de varios pasos en la formación de un compuesto iónico.

La posición de un elemento en la tabla periódica nos permite predecir el ion que tenderá a formar. Los metales tienden a formar cationes; los no metales tienden a formar aniones. Podemos escribir las configuraciones electrónicas de iones escribiendo primero la configuración electrónica del átomo neutro y quitando o añadiendo el número apropiado de electrones.

**Sección 8.3** Se forma un enlace covalente cuando se comparten electrones. Podemos representar la distribución de los electrones en las moléculas mediante **estructuras de Lewis**, que indican cuántos electrones intervienen en la formación de enlaces y cuántos quedan como pares de electrones no compartidos. La regla del octeto es útil para determinar cuántos enlaces se forman entre dos átomos. Si sólo se comparte un par de electrones, se obtiene un **enlace sencillo**; si se comparten dos y tres pares de electrones entre dos átomos, se obtienen

**enlaces dobles y triples**, respectivamente. Los enlaces dobles y triples son ejemplos de **enlaces múltiples** entre átomos.

**Sección 8.4** En los enlaces covalentes, los electrones no necesariamente se comparten equitativamente entre dos átomos. La **polaridad de los enlaces** es un concepto útil para describir la disparidad en la forma de compartir electrones en un enlace. En un **enlace covalente no polar**, los dos átomos comparten equitativamente los electrones del enlace; en un **enlace covalente polar**, uno de los átomos ejerce mayor atracción por los electrones que el otro.

La **electronegatividad** es una medida numérica de la capacidad de un átomo para competir con otros átomos por los electrones que comparten. El flúor es el elemento más electronegativo, lo que implica que tiene la capacidad más grande para atraer electrones y alejarlos de los otros átomos. Los valores de electronegatividad van desde 0.7 para el Cs hasta 4.0 para el F. La electronegatividad generalmente aumenta de izquierda a derecha en una fila de la tabla periódica, y disminuye al bajar por una columna. Podemos usar la diferencia entre las electronegatividades de los átomos enlazados para determinar la polaridad del enlace. Cuanto mayor es la diferencia, más polar es el enlace.

En una **molécula polar**, los centros de carga positiva y negativa no coinciden. Por tanto, una molécula polar tiene un lado positivo y uno negativo. Esta separación de la carga produce un **dipolo**, cuya magnitud está dada por el **momento dipolar**, que se mide en debyes (D). Los momentos dipolares aumentan al incrementar la magnitud de las cargas que se separan y al aumentar la distancia de separación. Toda molécula diatómica  $X - Y$  en la que  $X$  y  $Y$  tienen distinta electronegatividad es una molécula polar.

**Secciones 8.5 y 8.6** Si sabemos cuáles átomos están conectados entre sí, podremos dibujar estructuras de Lewis para moléculas y iones siguiendo un procedimiento sencillo. Después, podremos determinar la **carga formal** de cada átomo

en una estructura de Lewis, es decir, la carga que el átomo tendría si todos los átomos tuvieran la misma electronegatividad. En las estructuras de Lewis más aceptables, las cargas formales negativas que haya residirán en los átomos más electronegativos.

A veces no basta una sola estructura de Lewis para representar una molécula (o ion) en particular. En tales casos describimos la molécula empleando dos o más **estructuras de resonancia**. Visualizamos la molécula como una mezcla de esas estructuras de resonancia. Las estructuras de resonancia son importantes para describir los enlaces de la molécula orgánica del benceno,  $C_6H_6$ .

**Sección 8.7** La regla del octeto no se cumple en todos los casos. Hay excepciones cuando (a) una molécula tiene un número impar de electrones, (b) no es posible completar un octeto alrededor de un átomo sin forzar una distribución desfavorable de los electrones o (c) un átomo grande está rodeado por tantos átomos electronegativos pequeños que necesita más de un octeto de electrones a su alrededor. En este último caso suponemos que se utilizan los orbitales  $d$  vacíos del átomo grande para "expandir" la capa de valencia del átomo. Observamos octetos expandidos en átomos del tercer periodo de la tabla periódica en adelante, que son los que cuentan con orbitales  $d$  de baja energía.

**Sección 8.8** La fuerza de un enlace covalente se mide por su **entalpía de enlace**, que es el cambio de entalpía molar que ocurre cuando se rompe un enlace dado. La fuerza de los enlaces covalentes aumenta al incrementar el número de pares de electrones compartidos entre los átomos. Podemos utilizar las entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía durante reacciones químicas en las que se rompen enlaces y se forman enlaces nuevos. La **longitud de enlace** entre dos átomos unidos es la distancia entre los dos núcleos. La longitud promedio de enlace entre dos átomos disminuye al aumentar el número de enlaces entre esos átomos.

## Ejercicios

### Símbolos de Lewis y enlaces iónicos

- 8.1 (a) ¿Qué son electrones de valencia? (b) ¿Cuántos electrones de valencia posee un átomo de nitrógeno? (c) Un átomo tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . ¿Cuántos electrones de valencia tiene?
- 8.2 (a) Enuncie la regla del octeto. (b) ¿Cuántos electrones debe ganar un átomo de azufre para alcanzar un octeto en su capa de valencia? (c) Un átomo tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^3$ . ¿Cuántos electrones debe ganar para alcanzar un octeto?
- 8.3 Escriba la configuración electrónica del fósforo. Identifique un electrón de valencia y uno de no valencia en esa configuración. Desde el punto de vista de la reactividad química, ¿qué diferencia importante hay entre ellos?
- 8.4 Escriba la configuración electrónica del elemento escandio, Sc. ¿Cuántos electrones de valencia tiene este átomo? ¿Qué distingue a estos electrones de valencia de los demás electrones del átomo?
- 8.5 Escriba el símbolo de Lewis para cada uno de los elementos siguientes: (a) Ca; (b) P; (c) Ne; (d) B.
- 8.6 Escriba el símbolo de Lewis para cada uno de los átomos o iones siguientes: (a) Mg; (b) As; (c)  $Sc^{3+}$ ; (d)  $Se^{2-}$ .
- 8.7 Utilizando símbolos de Lewis, represente la reacción entre átomos de magnesio y oxígeno para formar la sustancia iónica MgO.
- 8.8 Utilice símbolos de Lewis para representar la reacción que ocurre entre átomos de Mg y de Br.
- 8.9 Al reaccionar con cloro, el elemento potasio sólo pierde un electrón por átomo, mientras que el calcio pierde dos electrones por átomo al reaccionar con cloro. Explique esto en términos de consideraciones energéticas.
- 8.10 Al reaccionar con metales, el elemento bromo acepta un electrón para formar el ion  $Br^-$ . Por ello, tenemos sustancias iónicas comunes como KBr o  $CaBr_2$ . No encontramos

compuestos como  $K_2Br$  ni  $CaBr$ . Explique esto en términos de energías de los orbitales.

- 8.11** Prediga la fórmula química del compuesto iónico que se forma entre los pares de elementos siguientes: (a) Al y F; (b) K y S; (c) Y y O; (d) Mg y N.
- 8.12** ¿Cuál compuesto iónico cabe esperar que se forme por la combinación de los pares de elementos siguientes: (a) rubidio y oxígeno; (b) bario y yodo; (c) litio y oxígeno; (d) cloro y magnesio?
- 8.13** Escriba la configuración electrónica de cada uno de los iones siguientes y determine cuáles de ellos poseen una configuración de gas noble: (a)  $Sr^{2+}$ ; (b)  $Ti^{2+}$ ; (c)  $Se^{2-}$ ; (d)  $Ni^{2+}$ ; (e)  $Br^-$ ; (f)  $Mn^{3+}$ .
- 8.14** Escriba la configuración electrónica de los iones siguientes y determine cuáles tienen una configuración de gas noble: (a)  $Zn^{2+}$ ; (b)  $Te^{2-}$ ; (c)  $Se^{3+}$ ; (d)  $Ru^{2+}$ ; (e)  $Tl^+$ ; (f)  $Au^+$ .
- 8.15** (a) Defina el término *energía de red*. (b) ¿Qué factores determinan la magnitud de la energía de red de un compuesto iónico?
- 8.16** (a) Las energías de red del NaF y el MgO se dan en la tabla 8.2. Explique la diferencia entre estas dos cantidades. (b) Explique la diferencia entre la energía de red de  $MgCl_2$  y la de  $SrCl_2$  (también están en la tabla).
- 8.17** Las sustancias iónicas KF, CaO y ScN son isoelectrónicas (tienen el mismo número de electrones). Examine las energías de red de estas sustancias en la tabla 8.2 y explique las tendencias que observe.
- 8.18** (a) ¿La energía de red de un sólido iónico aumenta o disminuye (i) al aumentar las cargas de los iones; (ii) al aumentar el tamaño de los iones? (b) Utilizando una tabla periódica, ordene las sustancias siguientes según su energía de red esperada, de la más baja a la más alta: LiCl, NaBr, RbBr, MgO. Compare su lista con los datos de la tabla 8.2.
- 8.19** Las energías de red del KBr y del CsCl son casi iguales (Tabla 8.2). ¿Qué conclusión saca de esta observación?
- 8.20** Explique las siguientes tendencias en la energía de red: (a)  $MgO > MgCl_2$ ; (b)  $NaCl > RbBr > CsBr$ ; (c)  $BaO > KF$ .
- 8.21** Se requiere energía para quitarle dos electrones al Ca y formar  $Ca^{2+}$ , y también para agregar dos electrones al O y formar  $O^{2-}$ . ¿Por qué entonces el CaO es estable en comparación con los elementos libres?
- 8.22** Enumere los pasos que se siguen al construir un ciclo de Born-Haber para la formación de  $CaBr_2$  a partir de los elementos. ¿Cuáles de estos pasos cabe esperar que sean exotérmicos?
- [8.23]** Utilice datos del apéndice C, la figura 7.11 y la tabla 7.4 para calcular la energía de red del RbCl. ¿Este valor es mayor o menor que la energía de red del NaCl? Explique.
- [8.24]** Utilizando datos del apéndice C, la figura 7.11, la tabla 7.5 y el valor de la energía de la segunda energía de ionización del Ca, 1145 kJ/mol, calcule la energía de red de  $CaCl_2$ . ¿Este valor es mayor o menor que el de la energía de red del NaCl? Explique.

### Enlaces covalentes, electronegatividad y polaridad de enlaces

- 8.25** (a) ¿Qué significa el término *enlace covalente*? (b) Dé tres ejemplos de enlaces covalentes. (c) Una sustancia XY, que se forma a partir de dos elementos distintos, hace ebullición a  $-33^\circ C$ . ¿Es probable que XY sea una sustancia covalente o iónica? Explique.
- 8.26** ¿Cuál de estos elementos es poco probable que forme enlaces covalentes: S, H, K, Ar, Si? Explique su decisión.
- 8.27** Utilice símbolos de Lewis y estructuras de Lewis para representar la formación de  $SiCl_4$  a partir de átomos de Si y Cl.
- 8.28** Utilice símbolos de Lewis y estructuras de Lewis para representar la formación de  $NCl_3$  a partir de átomos de N y Cl.
- 8.29** (a) Construya una estructura de Lewis para el  $O_2$  en la que cada átomo alcance un octeto de electrones. (b) Explique por qué es necesario formar un doble enlace en la estructura de Lewis. (c) El enlace  $O=O$  en el  $O_2$  es más corto que en los compuestos que contienen un enlace  $O-O$  sencillo. Explique esta observación.
- 8.30** La longitud de los enlaces  $C-S$  en el disulfuro de carbono,  $CS_2$ , es más corta que la esperada para los enlaces  $C-S$  sencillos. Utilice una estructura de Lewis para explicar esta observación.
- 8.31** (a) ¿Qué significa el término *electronegatividad*? (b) En la escala de Pauling, cuánto abarca la gama de valores de electronegatividad de los elementos? (c) ¿Qué elemento tiene la electronegatividad más alta? (d) ¿Y la más baja?
- 8.32** (a) ¿Qué tendencia muestra la electronegatividad de izquierda a derecha en las filas de la tabla periódica? (b) ¿Cómo varían generalmente los valores de electronegatividad conforme bajamos por una columna de la tabla periódica? (c) ¿Qué relación hay entre las tendencias periódicas de la electronegatividad y las de la energía de ionización y la afinidad electrónica?
- 8.33** Utilizando sólo la tabla periódica como guía, escoja el átomo más electronegativo de cada uno de los conjuntos siguientes: (a) P, S, As, Se; (b) Be, B, C, Si; (c) Zn, Ga, Ge, As; (d) Na, Mg, K, Ca.
- 8.34** Consultando únicamente la tabla periódica, escoja (a) el elemento más electronegativo del Grupo 6A; (b) el elemento menos electronegativo del grupo Al, Si, P; (c) el elemento más electronegativo del grupo Ga, P, Cl, Na; (d) el elemento del grupo K, C, Zn, F con mayor probabilidad de formar un compuesto iónico con el Ba.
- 8.35** ¿Cuáles de los enlaces siguientes son polares: (a)  $P-O$ ; (b)  $S-F$ ; (c)  $Br-Br$ ; (d)  $O-Cl$ ? ¿Cuál es el átomo más electronegativo en cada enlace polar?
- 8.36** Acomode los enlaces de cada uno de los conjuntos siguientes en orden de polaridad creciente: (a)  $C-F, O-F, Be-F$ ; (b)  $N-Br, P-Br, O-Br$ ; (c)  $C-S, B-F, N-O$ .

- 8.37 (a) ¿En qué difiere una molécula polar de una no polar? (b) Los átomos X y Y tienen diferente electronegatividad. ¿La molécula diatómica X—Y necesariamente es polar? Explique. (c) ¿Qué factores afectan la magnitud del momento dipolar de una molécula diatómica?
- 8.38 ¿Cuál de las moléculas siguientes cree que tendría un momento dipolar distinto de cero? En cada caso, explique su respuesta. (a) ClF; (b) CO; (c) CO<sub>2</sub> (una molécula lineal); (d) H<sub>2</sub>O.
- 8.39 A partir de los datos de la tabla 8.3, calcule las cargas efectivas en los átomos de H y F de la molécula del HF, en unidades de la carga del electrón, *e*.
- 8.40 La molécula de monobromuro de yodo, IBr, tiene una longitud de enlace de 2.49 Å y un momento dipolar de 1.21 D. (a) ¿Qué átomo de la molécula cabe esperar que ten-

ga carga negativa? Explique. (b) Calcule las cargas efectivas de los átomos de I y Br en el IBr, en unidades de la carga del electrón, *e*.

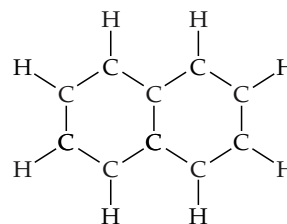
- 8.41 Dé el nombre o la fórmula química, según corresponda, de cada una de las sustancias siguientes, y prediga, en cada caso, si los enlaces se describen mejor con el modelo de enlace iónico o el de enlace covalente: (a) óxido de manganeso(IV); (b) sulfuro de fósforo(III); (c) óxido de cobalto(II); (d) Cu<sub>2</sub>S; (e) ClF<sub>3</sub>; (f) VF<sub>5</sub>.
- 8.42 Dé el nombre o la fórmula química, según corresponda, de cada una de las sustancias siguientes, y prediga, en cada caso, si los enlaces se describen mejor con el modelo de enlace iónico o el de enlace covalente: (a) fluoruro de manganeso(III); (b) óxido de cromo(VI); (c) bromuro de arsénico(V); (d) SF<sub>4</sub>; (e) MoCl<sub>4</sub>; (f) ScCl<sub>3</sub>.

### Estructuras de Lewis, estructuras de resonancia

- 8.43 Dibuje estructuras de Lewis para lo siguiente: (a) SiH<sub>4</sub>; (b) CO; (c) SF<sub>2</sub>; (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H está unido a O); (e) ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>; (f) NH<sub>2</sub>OH
- 8.44 Dibuje estructuras de Lewis para lo siguiente: (a) H<sub>2</sub>CO (ambos átomos de H están unidos a C); (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (c) C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (contiene un enlace C—C); (d) AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; (e) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (H está unido a O); (f) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.
- 8.45 Escriba estructuras de Lewis que obedezcan la regla del octeto para cada una de estas especies, y asigne cargas formales a cada átomo: (a) NO<sup>+</sup>; (b) POCl<sub>3</sub> (P está unido a tres Cl y al O); (c) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; (d) HClO<sub>3</sub> (H está unido a O).
- 8.46 Para cada una de las moléculas o iones de azufre y oxígeno siguientes, escriba una sola estructura de Lewis que obedezca la regla del octeto y calcule las cargas formales de todos los átomos: (a) SO<sub>2</sub>; (b) SO<sub>3</sub>; (c) SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; (d) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
- 8.47 (a) Escriba una o más estructuras apropiadas de Lewis para el ion nitrito, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. (b) ¿Con qué compuesto de oxígeno es isoelectrónico? (c) ¿Qué pronóstico haría para las longitudes de los enlaces en esta especie, en comparación con los enlaces sencillos N—O?
- 8.48 Considere el catión nitrilo, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. (a) Escriba una o más estructuras de Lewis apropiadas para esta especie. (b) ¿Se requieren estructuras de resonancia para describir la estructura? (c) ¿Con qué especie conocida es isoelectrónico?
- 8.49 Prediga el orden de las longitudes de los enlaces C—O en CO, CO<sub>2</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

8.50 Con base en las estructuras de Lewis, prediga el orden de las longitudes de los enlaces N—O en NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

- 8.51 (a) Use el concepto de resonancia para explicar por qué los seis enlaces C—C del benceno tienen la misma longitud. (b) La longitud de los enlaces C—C en el benceno es más corta que la de los enlaces C—C sencillos pero más larga que la de los enlaces C=C dobles. Utilice el modelo de resonancia para explicar esta observación.
- 8.52 Las bolas de naftalina están hechas de naftaleno, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, cuya estructura consiste en dos anillos de seis miembros de carbono fusionados a lo largo de una arista, como se muestra en la estructura de Lewis incompleta siguiente:



(a) Escriba dos diferentes estructuras completas de Lewis para el naftaleno. (b) Las longitudes de enlace C—C observadas en la molécula son intermedias entre las de los enlaces C—C sencillos y C=C dobles. Explique esto. (c) Represente la resonancia en el naftaleno de forma análoga a como se representó en el benceno.

### Excepciones a la regla del octeto

- 8.53 (a) Plantee la regla del octeto. (b) ¿La regla del octeto es válida para compuestos iónicos, además de los covalentes? Explique con la ayuda de ejemplos, si es apropiado.
- 8.54 Considerando los no metales representativos, ¿qué relación hay entre el número de grupo de un elemento (el carbono, por ejemplo, pertenece al grupo 14; ver la tabla periódica en el interior de la portada) y el número de enlaces covalentes sencillos que ese elemento necesita formar para cumplir con la regla del octeto?

8.55 ¿Cuál es la excepción más común a la regla del octeto? Dé dos ejemplos.

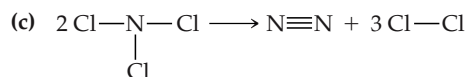
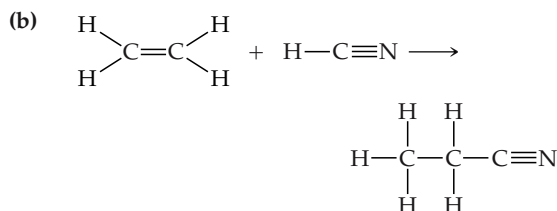
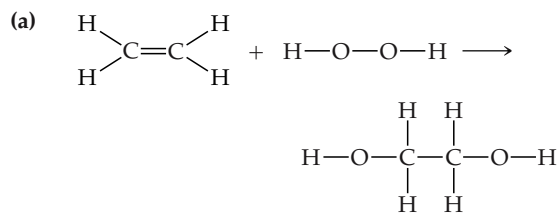
8.56 La regla del octeto con frecuencia no se cumple para los elementos de la tercera fila de la tabla periódica en adelante. ¿Qué factores suelen citarse para explicar este hecho?

- 8.57 Dibuje las estructuras de Lewis de cada uno de los iones o moléculas siguientes. Identifique los que no obedecen la regla del octeto y explique por qué no lo hacen. (a) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; (b) BH<sub>3</sub>; (c) I<sub>3</sub><sup>-</sup>; (d) GeF<sub>4</sub>; (e) AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

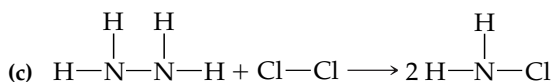
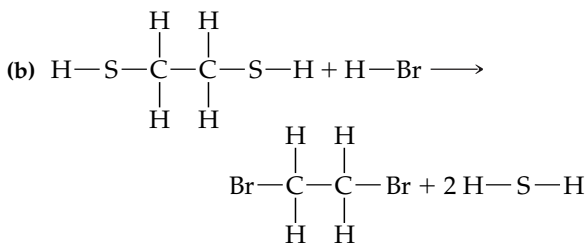
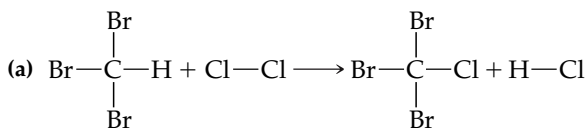
- 8.58 Dibuje las estructuras de Lewis de cada una de las moléculas o iones siguientes. Identifique los que no obedecen la regla del octeto y explique por qué no lo hacen. (a) NO; (b)  $\text{ICl}_2^-$ ; (c)  $\text{SO}_2$ ; (d)  $\text{BCl}_3$ ; (e)  $\text{XeF}_4$ .
- 8.59 En la fase de vapor, el  $\text{BeCl}_2$  existe como molécula discreta. (a) Dibuje la estructura de Lewis de esta molécula, utilizando sólo enlaces sencillos. ¿La estructura que dibujó satisface la regla del octeto? (b) ¿Qué otras formas de resonancia puede haber que satisfagan la regla del octeto?

### Entalpías de enlace

- 8.61 Utilizando las entalpías de enlace tabuladas en la tabla 8.4, estime  $\Delta H$  para cada una de las reacciones en fase gaseosa siguientes:



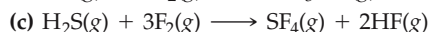
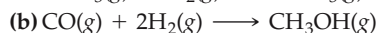
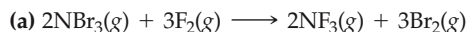
- 8.62 Utilizando entalpías de enlace (Tabla 8.4), estime  $\Delta H$  para las reacciones en fase gaseosa siguientes:



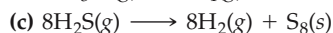
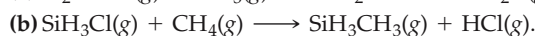
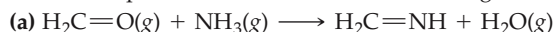
- 8.63 Utilizando entalpías de enlace (Tabla 8.4), estime  $\Delta H$  para las reacciones siguientes:

(c) Utilizando cargas formales, escoja la forma de resonancia más importante, de entre todas las estructuras de Lewis, para describir el  $\text{BeCl}_2$ .

- 8.60 (a) Describa la molécula del dióxido de cloro,  $\text{ClO}_2$ , en términos de tres posibles estructuras de resonancia. (b) ¿Alguna de esas estructuras satisface la regla del octeto para todos los átomos de la molécula? ¿Por qué sí o por qué no? (c) Utilizando cargas formales, escoja la o las estructuras de resonancia que sean más importantes.

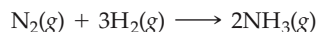


- [8.64] Utilice entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar el cambio de entalpía en cada una de las reacciones siguientes:



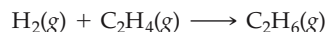
(Véase la Figura 7.28.) En términos estrictos, los valores de entalpía promedio de enlace son válidos para especies en la fase gaseosa. El calor de formación de  $\text{S}_8(\text{g})$  es de 102.3 kJ/mol. Aplique la corrección necesaria para estimar el cambio de entalpía de la reacción tal como se muestra.

- 8.65 El amoníaco se produce directamente a partir de nitrógeno e hidrógeno mediante el proceso Haber. La reacción química es



(a) Utilice entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar el cambio de entalpía de esta reacción y decidir si es exotérmica o endotérmica. (b) Compare el cambio de entalpía calculado en (a) con el verdadero cambio de entalpía que se calcula utilizando valores de  $\Delta H_f^\circ$ .

- 8.66 (a) Utilice entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía de la reacción entre hidrógeno y eteno:

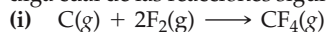


(b) Calcule el cambio estándar de entalpía de esta reacción utilizando calores de formación. ¿Por qué difiere este valor del calculado en (a)?

- 8.67 Dadas las energías de disociación de enlaces siguientes, calcule la entalpía de enlace promedio del enlace  $\text{Ti}-\text{Cl}$ .

	$\Delta H$ (kJ/mol)
$\text{TiCl}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	335
$\text{TiCl}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}_2(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	423
$\text{TiCl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	444
$\text{TiCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{Ti}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	519

- [8.68] (a) Utilizando valores medios de entalpía de enlace, prediga cuál de las reacciones siguientes es más exotérmica:



(b) Explique la relación, si existe, entre qué tan exotérmica es una reacción y el grado en que el átomo de carbono está unido a oxígeno.

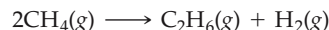
## Ejercicios adicionales

- 8.69 En cada uno de los ejemplos de símbolo de Lewis siguientes, indique el grupo de la tabla periódica al que pertenece el elemento X: (a)  $\cdot\ddot{X}\cdot$ ; (b)  $\cdot X\cdot$ ; (c)  $\cdot\ddot{X}$
- 8.70 (a) Explique la siguiente tendencia en la energía de red:  $\text{BeH}_2$ , 3205 kJ/mol;  $\text{MgH}_2$ , 2791 kJ/mol;  $\text{CaH}_2$ , 2410 kJ/mol;  $\text{SrH}_2$ , 2250 kJ/mol;  $\text{BaH}_2$ , 2121 kJ/mol. (b) La energía de red del  $\text{ZnH}_2$  es de 2870 kJ/mol. Con base en los datos dados en la parte (a), ¿cuál radio de un elemento del grupo 2A se espera que sea más cercano al radio del ion  $\text{Zn}^{2+}$ ?
- [8.71] A partir de los radios iónicos dados en la figura 7.6, calcule la energía potencial de un par de iones  $\text{K}^+$  y  $\text{F}^-$  que apenas se están tocando (la magnitud de la carga electrónica se da en el interior de la contraportada). Calcule la energía de un mol de tales pares. Compare este valor con la energía de red del KF (Tabla 8.2). Explique la diferencia.
- [8.72] A partir de la ecuación 8.4 y los radios iónicos dados en la Figura 7.6, calcule la energía potencial de los siguientes pares de iones. Suponga que los iones están separados por una distancia igual a la suma de sus radios iónicos: (a)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ; (b)  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ; (c)  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .
- 8.73 Con base en datos de la tabla 8.2, estime (con un error de 30 kJ/mol) la energía de red de cada una de las sustancias iónicas siguientes: (a) LiBr; (b) CsBr; (c)  $\text{CaCl}_2$ .
- 8.74 ¿Cabe esperar que el elemento rodio (Rh) tenga estados de ion positivo con una configuración de gas noble? Utilice energías de ionización y energías de red para explicar su respuesta.
- [8.75] (a) La triazina,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ , se parece al benceno, excepto que cada segundo grupo C—H se cambia por un átomo de nitrógeno. Dibuje la(s) estructura(s) de Lewis para esta molécula. (b) Estime las distancias carbono-nitrógeno en el anillo.
- 8.76 ¿Cuáles de las moléculas o iones siguientes contienen enlaces polares (a)  $\text{P}_4$ ; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{NO}_2^-$ ; (d)  $\text{S}_2^{2-}$ ?
- 8.77 Del conjunto de elementos no metálicos O, P, Te, I, B, (a) ¿cuáles dos de ellos formarían el enlace sencillo más polar? (b) ¿Cuáles dos formarían el enlace sencillo más largo? (c) ¿Cuáles dos probablemente formarían un compuesto con fórmula  $\text{XY}_2$ ? (d) ¿Cuáles combinaciones de elementos probablemente darían un compuesto con fórmula empírica  $\text{X}_2\text{Y}_3$ ? En cada caso, explique su respuesta.
- [8.78] Con base en las electronegatividades de Cl y F, estime las cargas parciales en los átomos de la molécula Cl—F. Utilizando esas cargas parciales y los radios atómicos dados en la figura 7.6, estime el momento dipolar de la molécula. El momento dipolar medido es de 0.88 D.
- 8.79 Calcule la carga formal del átomo que se indica en cada una de las moléculas o iones siguientes: (a) el átomo de oxígeno central en  $\text{O}_3$ ; (b) el fósforo en  $\text{PF}_6^-$ ; (c) el nitrógeno en  $\text{NO}_2$ ; (d) el yodo en  $\text{ICl}_3$ ; (e) el cloro en  $\text{HClO}_4$  (el hidrógeno está unido al O).
- 8.80 (a) Determine la carga formal del átomo de cloro en el ion hipoclorito,  $\text{ClO}^-$ , y en el ion perclorato,  $\text{ClO}_4^-$ , si el átomo de Cl tiene un octeto. (b) Determine el número de oxidación del cloro en  $\text{ClO}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ . (c) ¿Qué diferencias fundamentales en las definiciones de carga formal y número de oxidación dan pie a las diferencias en sus respuestas a las partes (a) y (b)?
- 8.81 Tres estructuras de Lewis que podemos dibujar para el  $\text{N}_2\text{O}$  son:



(a) Utilizando cargas formales, determine cuál de estas tres formas de resonancia tiene mayor probabilidad de presentarse. (b) La longitud del enlace N—N en el  $\text{N}_2\text{O}$  es de 1.12 Å, un poco más grande que un enlace  $\text{N}\equiv\text{N}$  típico, y la longitud del enlace del N—O es de 1.19 Å, ligeramente más corta que el típico enlace  $\text{N}=\text{O}$ . (Véase la Tabla 8.5.) Explique estas observaciones en términos de las estructuras de resonancia mostradas y lo que haya concluido en (a).

- 8.82 Aunque se conoce el ion  $\text{I}_3^-$ , no se conoce el  $\text{F}_3^-$ . Utilice estructuras de Lewis para explicar por qué no se forma el  $\text{F}_3^-$ .
- 8.83 Una reacción importante para la conversión de gas natural en otros hidrocarburos útiles es la conversión de metano en etano:

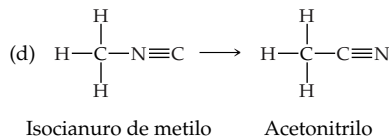
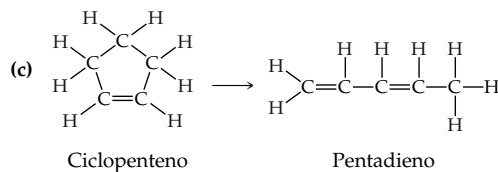
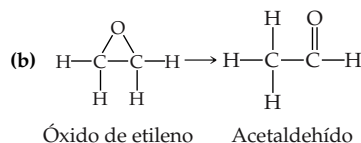
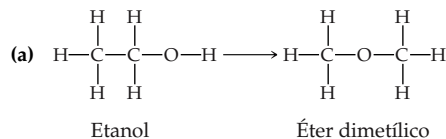


en la práctica, esta reacción se efectúa en presencia de oxígeno, que convierte el hidrógeno producido en agua:



Utilice entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar  $\Delta H$  en estas dos reacciones. ¿Por qué es más favorable la conversión de metano en etano si se emplea oxígeno?

- 8.84 Dos compuestos son isómeros si tienen la misma fórmula química pero un acomodo diferente de los átomos. Utilice entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar  $\Delta H$  en cada una de las siguientes reacciones de isomerización en fase gaseosa, e indique cuál isómero tiene la entalpía más baja:



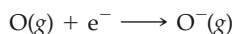
- [8.85] Con referencia al recuadro de "La química en acción" sobre explosivos: (a) Utilice entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía durante la explosión de 1.00 g de nitroglicerina. (b) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición del TNT. Suponga que, al hacer explosión, el TNT se descompone en  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y  $\text{C}(\text{s})$ .

- [8.86] Las longitudes de los enlaces carbono-carbono, carbono-nitrógeno, carbono-oxígeno y nitrógeno-nitrógeno sencillos, dobles y triples se dan en la tabla 8.5. Grafique la entalpía de enlace (Tabla 8.4) contra la longitud de enlace para estos enlaces. ¿A qué conclusión llega respecto a la relación entre la longitud de enlace y la entalpía de enlace? ¿A qué conclusión llega respecto a las fuerzas relativas de los enlaces C—C, C—N, C—O y N—N?
- [8.87] Utilice los datos de la tabla 8.5 y los datos siguientes: distancia S—S en S<sub>8</sub> = 2.05 Å; distancia S—O en SO<sub>2</sub> = 1.43 Å, para contestar las preguntas siguientes: (a) Prediga la

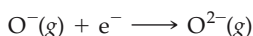
distancia de un enlace S—N sencillo. (b) De un enlace S—O sencillo. (c) ¿Por qué la distancia del enlace S—O en el SO<sub>2</sub> es considerablemente más corta que el valor predicho en (b) para el enlace sencillo S—O? (d) Cuando se oxida cuidadosamente azufre elemental, S<sub>8</sub>, se forma el compuesto S<sub>8</sub>O, en el que uno de los átomos de azufre del anillo S<sub>8</sub> se une a un átomo de oxígeno. La distancia S—O en este compuesto es de 1.48 Å. Con base en esta información, escriba estructuras de Lewis que puedan explicar la distancia del enlace S—O observada. ¿El azufre unido al oxígeno en este compuesto obedece la regla del octeto?

### Ejercicios integradores

- 8.88 El ion Ti<sup>2+</sup> es isoelectrónico con el átomo de Ca. (a) ¿Hay diferencias en las configuraciones electrónicas del Ti<sup>2+</sup> y del Ca? (b) Con referencia a la figura 6.22, comente los cambios en el ordenamiento de las subcapas 4s y 3d en el Ca y el Ti<sup>2+</sup>. (c) ¿El Ca y el Ti<sup>2+</sup> tienen el mismo número de electrones no apareados? Explique.
- [8.89] (a) Escriba las ecuaciones químicas que se emplean para calcular la energía de red de SrCl<sub>2</sub>(s) mediante un ciclo Born-Haber. (b) La energía de segunda ionización de Sr(g) es de 1064 kJ/mol. Utilice este hecho, junto con datos del apéndice C, la figura 7.10, la figura 7.11 y la tabla 8.2, para calcular ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> para el SrCl<sub>2</sub>(s).
- [8.90] La afinidad electrónica del oxígeno es de -141 kJ/mol, y corresponde a la reacción



La energía de red del K<sub>2</sub>O(s) es de 2238 kJ/mol. Utilice este hecho, junto con datos del apéndice C y de la figura 7.10, para calcular la “segunda afinidad electrónica” del oxígeno, que corresponde a la reacción



- 8.91 El compuesto hidrato de cloral, muy socorrido en los relatos de detectives como ardid para dejar inconsciente a alguien, se compone de 14.52% C, 1.83% H, 64.30% Cl y 19.35% O por masa, y tiene una masa molar de 165.4 g/mol. (a) Determine la fórmula empírica de esta sustancia. (b) Determine la fórmula molecular de esta sustancia. (c) Dibuje la estructura de Lewis de la molécula, suponiendo que los átomos de Cl se unen a un solo átomo de C y que hay un enlace C—C y dos enlaces C—O en el compuesto.
- [8.92] El acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) y el nitrógeno (N<sub>2</sub>) contienen un triple enlace, pero difieren considerablemente en sus propiedades químicas. (a) Escriba las estructuras de Lewis de las dos sustancias. (b) Consultando el índice de este libro, busque las propiedades químicas del acetileno y el nitrógeno y compare sus reactividades. (c) Escriba ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación total de N<sub>2</sub> con formación de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g), y de acetileno para formar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(g). (d) Calcule la entalpía de oxidación por mol de N<sub>2</sub> y de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (la entalpía de formación de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g) es 11.30 kJ/mol). ¿Qué relación tienen estos valores comparativos con su respuesta a la parte (b)? Tanto N<sub>2</sub> como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> poseen triples enlaces con entalpías de enlace muy

altas (Tabla 8.4). ¿Qué aspecto de los enlaces químicos de estas moléculas o de sus productos de oxidación parece explicar las diferencias en su reactividad química?

- 8.93 La azida de bario se compone de 62.04% Ba y 37.96% N. Cada ion azida tiene una carga neta de 1-. (a) Determine la fórmula química del ion azida. (b) Escriba tres estructuras de resonancia para el ion azida. (c) ¿Cuál estructura es más importante? (d) Prediga las longitudes de los enlaces del ion azida.
- [8.94] En condiciones especiales, el azufre reacciona con amoníaco anhidro líquido para formar un compuesto binario de azufre y nitrógeno. Se determina que el compuesto consta de 69.6% S y 30.4% de N, y que tiene una masa molar de 184.3 g/mol<sup>-1</sup>. Ocasionalmente, el compuesto detona si se le golpea o se le calienta rápidamente. Los átomos de azufre y nitrógeno de la molécula forman un anillo. Todos los enlaces del anillo tienen la misma longitud. (a) Calcule las fórmulas empírica y molecular de la sustancia. (b) Escriba estructuras de Lewis para la molécula, basadas en la información dada. (Sugerencia: Deberá encontrar un número relativamente pequeño de estructuras de Lewis que dominen.) (c) Prediga las distancias de enlace entre los átomos del anillo. (Nota: La distancia S—S en el anillo de S<sub>8</sub> es de 2.05 Å.) (d) Se estima que la entalpía de formación del compuesto es de 480 kJ/mol. ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> de S(g) es 222.8 kJ/mol<sup>-1</sup>. Estime la entalpía promedio de enlace del compuesto.
- 8.95 Utilice entalpías de enlace (Tabla 8.4), afinidades electrónicas (Figura 7.11) y la energía de ionización del hidrógeno (1312 kJ/mol) para estimar ΔH en las siguientes reacciones de ionización en fase gaseosa:
- (a) HF(g) → H<sup>+</sup>(g) + F<sup>-</sup>(g)  
 (b) HCl(g) → H<sup>+</sup>(g) + Cl<sup>-</sup>(g)  
 (c) HBr(g) → H<sup>+</sup>(g) + Br<sup>-</sup>(g)
- [8.96] Considere el benceno, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, en la fase gaseosa. (a) Escriba la reacción para la ruptura de todos los enlaces de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(g) y utilice datos del apéndice C para determinar el cambio de entalpía en esa reacción. (b) Escriba una reacción que corresponda a la ruptura de todos los enlaces carbono-carbono de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(g). (c) Combinando sus respuestas a las partes (a) y (b) y utilizando la entalpía promedio de enlace para C—H de la tabla 8.4, calcule la entalpía promedio de enlace para los enlaces carbono-carbono en el C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(g). (d) Comente su respuesta a la parte (c) comparándola con los valores que se dan para los enlaces C—C sencillos y C=C dobles en la Tabla 8.4.

- 8.97 Las entalpías promedio de enlace generalmente se definen para moléculas en fase gaseosa. Muchas sustancias son líquidos en su estado estándar.  $\infty$  (Sección 5.7) Utilizando datos termoquímicos apropiados del apéndice C, calcule las entalpías promedio de enlace en el estado líquido para los siguientes enlaces, y compare estos valores con los valores en fase gaseosa que se dan en la tabla 8.4: (a) Br—Br, en el  $\text{Br}_2(l)$ ; (b) C—Cl, en el  $\text{CCl}_4(l)$ ; (c) O—O, en el  $\text{H}_2\text{O}_2(l)$  (suponga que la entalpía del enlace O—H es la misma que en la fase gaseosa). (d) ¿A qué conclusión llega usted acerca del proceso de romper enlaces en la fase líquida, en comparación con la fase gaseosa? Explique la diferencia en los valores de  $\Delta H$  entre las dos fases.
- 8.98 La reacción del indio con azufre da lugar a tres compuestos binarios (de dos elementos) distintos, que supondremos son puramente iónicos. Los tres compuestos tienen las propiedades siguientes:

Compuesto	% en masa de In	Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )
A	87.7	653
B	78.2	692
C	70.5	1050

(a) Determine las fórmulas empíricas de los compuestos A, B y C. (b) Dé el estado de oxidación del In en cada uno de los tres compuestos. (c) Escriba la configuración electrónica del ion In en cada uno de los tres compuestos. ¿Alguna de estas configuraciones corresponde a una configuración de gas noble? (d) ¿En cuál compuesto cabe esperar que sea menor el radio iónico del In? Explique. (e) El punto de fusión de los compuestos iónicos suele estar correlacionado con la energía de red. Explique las tendencias en los puntos de fusión de los compuestos A, B y C en estos términos.



## Ejercicios con el CD-ROM

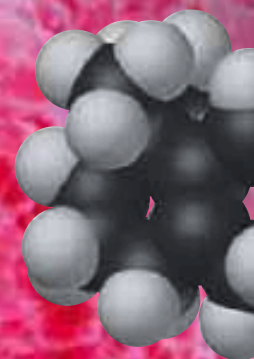
- 8.99 En el ejercicio 8.18(a) se evalúan por separado los efectos del *tamaño iónico* y la *carga iónica* sobre la energía de red. Si tanto el tamaño como la carga presentan marcadas diferencias, se requiere un enfoque más cuantitativo para comparar las energías de red. Utilice los radios iónicos de la Tabla 8.5 y la actividad **Ley de Coulomb (Coulomb's Law, eCapítulo 8.2)** para determinar cuál tiene más energía de red, el  $\text{CaSe}$  o el  $\text{LiF}$ .
- 8.100 Se pueden formar enlaces covalentes cuando dos átomos están lo bastante cerca como para compartir electrones. El vídeo **Formación del enlace de  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$  Bond Formation, eCapítulo 8.4)** describe este proceso para la formación de un solo enlace entre dos átomos de hidrógeno. También pueden formarse enlaces de esta manera entre átomos de nitrógeno. Sin embargo, a diferencia de los átomos de hidrógeno, los de nitrógeno pueden formar más de un enlace:  $\text{N—N}$ ,  $\text{N=N}$ , y  $\text{N}\equiv\text{N}$ . En la Sección 8.3 vimos que la longitud de un enlace disminuye al aumentar el número de pares de electrones compartidos entre dos átomos. Por tanto, el enlace  $\text{N}\equiv\text{N}$  es el más corto de los tres. Explique esto en términos de la información proporcionada en el vídeo.
- 8.101 La actividad **Polaridad molecular (Molecular Polarity, eCapítulo 8.5)** permite determinar la polaridad de enlaces y moléculas. (a) ¿Cómo es posible que una molécula que contiene enlaces polares sea no polar? (b) ¿Una molécula que sólo contiene enlaces no polares puede ser polar? Explique.
- 8.102 Uno de los elementos que pueden violar la regla del octeto es el boro. Un ejemplo de compuesto en el que el boro tiene menos de ocho electrones a su alrededor es el  $\text{BF}_3$ . La molécula de  $\text{BF}_3$  (**Chime  $\text{BF}_3$ , eCapítulo 8.7**) ilustra la estructura de resonancia más importante de la molécula. (a) ¿Qué características del boro le permiten existir con menos de un octeto completo? (b) El boro *puede* obedecer la regla del octeto en sustancias como la molécula  $\text{F}_3\text{B—NH}_3$  (**Chime  $\text{F}_3\text{B—NH}_3$ , eCapítulo 8.7**) ¿Las cargas formales del boro y el nitrógeno son *totalmente* congruentes con las electronegatividades de los dos elementos? (¿Puede dibujar una estructura de resonancia en la que, en su opinión, sean más congruentes?)
- 8.103 Otro elemento que viola la regla del octeto es el berilio. La molécula  $\text{BeCl}_2$  (**Chime  $\text{BeCl}_2$ , eCapítulo 8.7**) ilustra la estructura de resonancia más importante de esta molécula. ¿El berilio puede dar cabida a un octeto completo, como hace el boro, mediante la formación de un aducto? Apoye su respuesta con un análisis de carga formal de tal aducto.



# Capítulo 9

## Geometría molecular y teorías de enlace

**M**icrografía a color tomada con un microscopio electrónico que muestra los bastones (azul) y los conos (verde) de la retina. Las puntas de los bastones y conos contienen retinal, un compuesto que cambia de geometría cuando absorbe luz. Este cambio estructural da lugar a las reacciones que nos permiten ver.



9.1	Formas moleculares
9.2	El modelo RPECV
9.3	Forma y polaridad de las moléculas
9.4	Enlaces covalentes y traslape de orbitales
9.5	Orbitales híbridos
9.6	Enlaces múltiples
9.7	Orbitales moleculares
9.8	Moléculas diatómicas del segundo periodo

**EN EL CAPÍTULO 8 VIMOS** que las estructuras de Lewis nos ayudan a entender la composición de las moléculas y sus enlaces covalentes. Sin embargo, no muestran uno de los aspectos más importantes de las moléculas: su forma tridimensional. La forma y el tamaño de las moléculas depende de los ángulos y distancias entre los núcleos de sus átomos componentes.

El tamaño y la forma de una molécula de una sustancia dada, junto con la fuerza y polaridad de sus enlaces, determinan en buena medida las propiedades de esa sustancia. Algunos de los ejemplos más impresionantes de la importancia del tamaño y la forma se observan en las reacciones bioquímicas. Por ejemplo, un cambio pequeño en el tamaño o la forma de una molécula medicinal puede aumentar su eficacia o reducir sus efectos secundarios. Ya vimos un ejemplo de la influencia de la forma molecular sobre la acción de los medicamentos en el ensayo “La búsqueda de una superaspirina” incluido en el recuadro “La química en las noticias” del capítulo 1.


Los sentidos del olfato y la vista dependen, en parte, de la forma molecular. Cuando olemos, las moléculas del aire pasan por sitios receptores de la nariz. Si las moléculas tienen la forma y tamaño correctos, podrán embonar en dichos sitios receptores, y se transmitirán impulsos nerviosos al cerebro. El cerebro identifica entonces los impulsos como un aroma específico, digamos el de pan recién horneado. La nariz es tan buena para reconocer moléculas que dos sustancias pueden producir diferentes sensaciones de olor aunque la diferencia entre sus estructuras moleculares sea tan sutil como la que hay entre la mano izquierda y la derecha de una persona.


Nuestra primera meta en este capítulo es conocer la relación entre las estructuras bidimensionales de Lewis y las formas tridimensionales de las moléculas. Una vez que sepamos esto, podremos examinar más a fondo la naturaleza de los enlaces covalentes. Las líneas que usamos para indicar enlaces en las estructuras de Lewis proporcionan pistas importantes acerca de los orbitales que las moléculas usan para formar los enlaces. Si estudiamos esos orbitales, podremos entender mejor el comportamiento de las moléculas. El material de este capítulo será importante para el estudio posterior de las propiedades físicas y químicas de las sustancias.

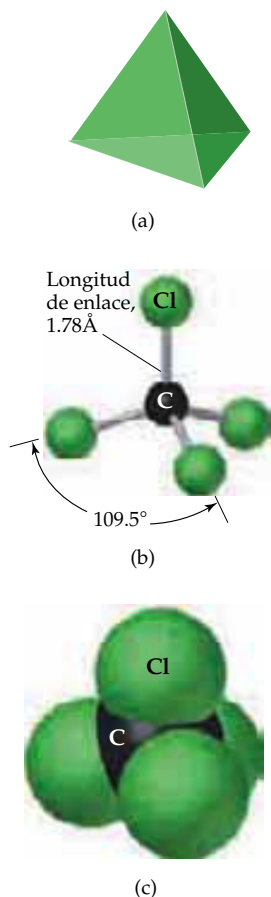
### ► Lo que veremos ◀

- En un inicio, veremos cómo se determina la *geometría de las moléculas* y examinaremos algunas geometrías comunes que presentan las moléculas.
- Luego, consideraremos la predicción de las formas moleculares con la ayuda de un sencillo modelo basado en buena medida en las estructuras de Lewis y las repulsiones electrón-electrón (el *modelo RPECV*).
- El predecir la geometría molecular, nos permite predecir aspectos de la distribución total de la carga en una molécula y determinar si es *polar o no polar*.
- Después, examinaremos la *teoría del enlace de valencia*, un modelo de los enlaces moleculares que nos ayuda a entender por qué las moléculas forman enlaces y por qué tienen esas formas.
- En la teoría del enlace de valencia, los enlaces covalentes se imaginan como el resultado de *traslapar* orbitales atómicos, lo que da pie a dos tipos generales de enlaces, *enlaces sigma* y *enlaces pi*.
- Para explicar la forma de las moléculas, consideramos el cambio de forma (*hibridación*) que sufren los orbitales atómicos al producir orbitales apropiados para formar los enlaces en las moléculas.
- Por último, veremos la *teoría del orbital molecular*, un modelo de enlaces químicos que nos permite entender mejor las estructuras electrónicas de las moléculas.



 Ejercicios con el CD-ROM  
Tetracloruro de carbono  
(Carbon Tetrachloride)

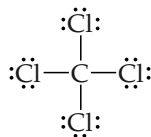
 Ejercicios con el CD-ROM  
RPECV  
(VSEPR)



▲ **Figura 9.1** (a) Un tetraedro es una figura geométrica con cuatro caras y cuatro vértices. Cada cara es un triángulo equilátero. (b) Geometría de la molécula de  $\text{CCl}_4$ . Cada enlace  $\text{C}-\text{Cl}$  de la molécula apunta hacia el vértice de un tetraedro. Todos esos enlaces tienen la misma longitud, y todos los ángulos de enlace  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  son iguales. Este tipo de dibujo del  $\text{CCl}_4$  se denomina modelo de bolas y varillas. (c) Una representación del  $\text{CCl}_4$ , llamada modelo espacial, muestra las dimensiones relativas de los átomos, pero la geometría es un poco menos clara.

## 9.1 Formas moleculares

En el capítulo 8 utilizamos las estructuras de Lewis para explicar las fórmulas de los compuestos covalentes.  $\infty$  (Sección 8.5) Sin embargo, las estructuras de Lewis no indican la forma de las moléculas; simplemente muestran el número y los tipos de enlaces entre los átomos. Por ejemplo, la estructura de Lewis del  $\text{CCl}_4$  sólo nos dice que cuatro átomos de Cl están unidos a un átomo de C central:



La estructura de Lewis se dibuja con los átomos en el mismo plano. Sin embargo, como se aprecia en la figura 9.1 ◀, el acomodo tridimensional real de los átomos tiene los átomos de Cl en las esquinas de un *tetraedro*, una figura geométrica con cuatro vértices y cuatro caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero.

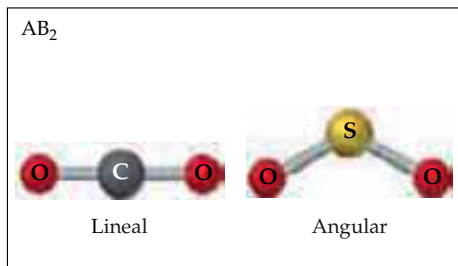
La forma global de una molécula está determinada por sus **ángulos de enlace**, los ángulos formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de la molécula. Los ángulos de enlace de una molécula, junto con las longitudes de los enlaces (Sección 8.8), definen con exactitud el tamaño y la forma de la molécula. En el  $\text{CCl}_4$ , los ángulos de enlace se definen viajando a lo largo de un enlace desde un átomo de Cl al átomo de C central y luego a lo largo de otro enlace a otro átomo de Cl. Los seis ángulos  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  tienen el mismo valor ( $109.5^\circ$ , que es característico de un tetraedro). Además, los cuatro enlaces  $\text{C}-\text{Cl}$  tienen la misma longitud ( $1.78 \text{ \AA}$ ). Así, el tamaño y la forma del  $\text{CCl}_4$  se describen por completo diciendo que la molécula es tetraédrica con enlaces  $\text{C}-\text{Cl}$  de  $1.78 \text{ \AA}$  de largo.

Al estudiar las formas de las moléculas, comenzaremos con las moléculas (e iones) que, al igual que el  $\text{CCl}_4$ , tienen un solo átomo central unido a dos o más átomos del mismo tipo. Tales moléculas tienen la fórmula general  $\text{AB}_n$ , donde el átomo central A está unido a  $n$  átomos de B. Ya hemos visto gran cantidad de moléculas  $\text{AB}_n$ ; tanto el  $\text{CO}_2$  como el  $\text{H}_2\text{O}$  son ejemplos de moléculas  $\text{AB}_2$ ; el  $\text{SO}_3$  y el  $\text{NH}_3$  son moléculas  $\text{AB}_3$ , etcétera.

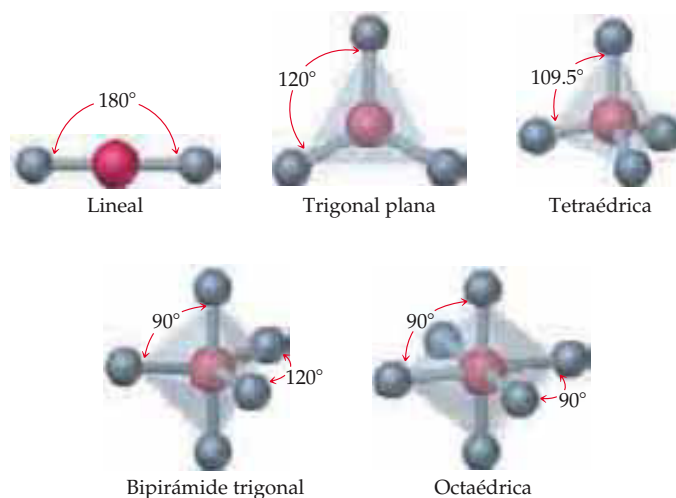
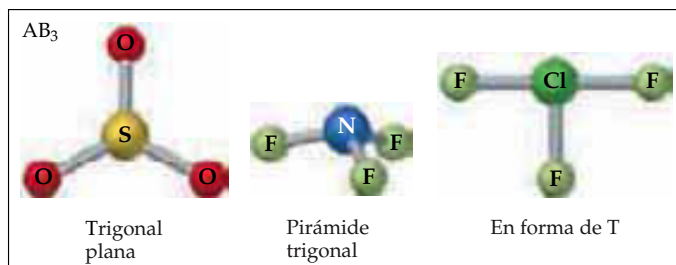
Las formas que las moléculas  $\text{AB}_n$  pueden adoptar dependen del valor de  $n$ . Para un valor dado de  $n$ , sólo se observan unas pocas formas generales. Las formas comunes de las moléculas  $\text{AB}_2$  y  $\text{AB}_3$  se presentan en la figura 9.2 ▶. Así, una molécula  $\text{AB}_2$  puede ser lineal (ángulo de enlace =  $180^\circ$ ) o angular (ángulo de enlace  $\neq 180^\circ$ ). Por ejemplo, el  $\text{CO}_2$  es lineal y el  $\text{SO}_2$  es angular. En el caso de las moléculas  $\text{AB}_3$ , las dos formas más comunes tienen los átomos de B en las esquinas de un triángulo equilátero. Si el átomo A está en el mismo plano que los átomos B, la forma se llama *trigonal plana*; si el átomo A está arriba del plano de los átomos B, se tiene forma de *pirámide trigonal* (una pirámide cuya base es un triángulo equilátero). Por ejemplo, el  $\text{SO}_3$  es trigonal plano y el  $\text{NF}_3$  es pirámide trigonal. Ciertas moléculas  $\text{AB}_3$ , como el  $\text{ClF}_3$ , presentan la forma de T, menos común, que se muestra en la figura 9.2.

La forma de una molécula  $\text{AB}_n$  dada, por lo regular se deriva de una de las cinco estructuras geométricas básicas que se muestran en la figura 9.3 ▶. Por ejemplo, si partimos de un tetraedro, podemos quitar sucesivamente átomos de los vértices como se muestra en la figura 9.4 ▶. Si se quita un átomo de un vértice del tetraedro, la molécula presenta una pirámide trigonal como la del  $\text{NF}_3$ . Si se quitan dos átomos, el resultado es una geometría angular.

¿Por qué la forma de tantas moléculas  $\text{AB}_n$  está relacionada con las estructuras básicas de la figura 9.3? Hay alguna manera de predecir esas formas? Si A es un elemento representativo, uno de los del bloque  $p$  de la tabla periódica, podemos contestar estas preguntas empleando el **modelo de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)**. Aunque el nombre es imponente, el modelo es muy sencillo y útil para hacer predicciones, como veremos en la Sección 9.2.



◀ **Figura 9.2** Formas sencillas de algunas moléculas AB<sub>2</sub> y AB<sub>3</sub>.



◀ **Figura 9.3** Cinco geometrías fundamentales en las que se basa la forma molecular de las moléculas AB<sub>n</sub>.

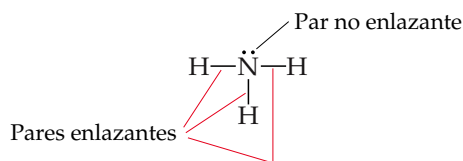


◀ **Figura 9.4** Se pueden obtener más formas moleculares eliminando átomos de los vértices de las geometrías básicas mostradas en la Figura 9.3. Aquí partimos de un tetraedro y eliminamos vértices sucesivamente para producir, primero, una geometría de pirámide trigonal, y después, una angular, todas con los ángulos ideales de enlace de 109.5°. La forma molecular sólo tiene sentido cuando hay por lo menos tres átomos. Si sólo hay dos, se deben acomodar uno junto al otro, y la molécula no se describe con ningún nombre especial.

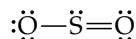
## 9.2 El modelo RPECV

Imagine que ata dos globos idénticos por sus extremos. Como se aprecia en la figura 9.5(a)▼, los globos se orientan naturalmente de modo que apuntan en direcciones opuestas; es decir, tratan de “estorbarse mutuamente” lo menos posible. Si agregamos un tercer globo, los globos se orientarán hacia los vértices de un triángulo equilátero como en la figura 9.5(b). Si agregamos un cuarto globo, los globos adoptarán naturalmente una forma tetraédrica [Figura 9.5(c)]. Así, es evidente que hay una geometría óptima para cada número de globos.

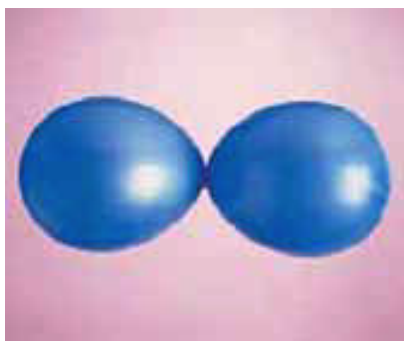
En cierto sentido, los electrones de las moléculas se comportan como los globos de la figura 9.5. Hemos visto que se forma un enlace covalente sencillo entre dos átomos cuando un par de electrones ocupa el espacio entre los átomos. ∞ (Sección 8.3) Así pues, un **par enlazante** de electrones define una región en la que es más probable encontrar a los electrones. Llamaremos a semejante región un **dominio de electrones**. Asimismo, un **par no enlazante** (o *par solitario*) de electrones define un dominio de electrones que está situado principalmente en un átomo. Por ejemplo, la estructura de Lewis del amoníaco tiene en total cuatro dominios de electrones en torno al átomo central de nitrógeno (tres pares enlazantes y uno no enlazante):



Cada enlace múltiple de una molécula también constituye un solo dominio de electrones. Así pues, la estructura de resonancia siguiente para el  $\text{SO}_2$  tiene tres dominios de electrones en torno al átomo central de azufre (un enlace sencillo, un doble enlace y un par no enlazante de electrones):



En general, entonces, un dominio de electrones consiste en un par no enlazante, un enlace sencillo o un enlace múltiple.



(a)



(b)

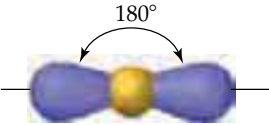
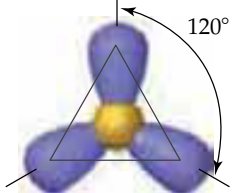
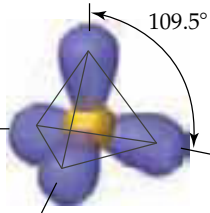
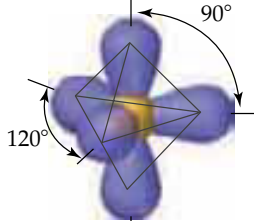
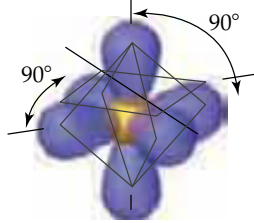


(c)

▲ **Figura 9.5** Si atamos los globos por sus extremos, adoptarán naturalmente su acomodo de más baja energía. (a) Dos globos adoptan un acomodo lineal. (b) Tres globos adoptan un acomodo trigonal plano. (c) Cuatro globos adoptan un acomodo tetraédrico.

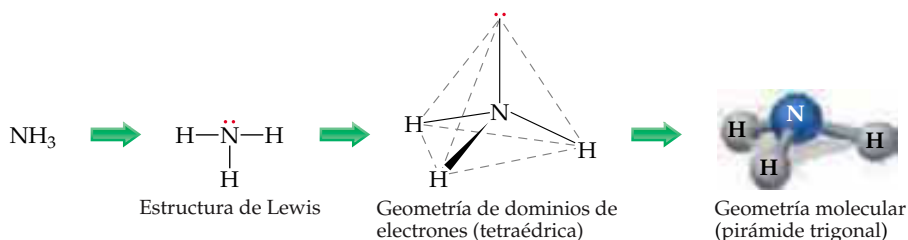
Dado que los dominios de electrones tienen carga negativa, se repelen entre sí; por tanto, al igual que los globos de la figura 9.5, tratarán de acomodarse lo más alejados posible entre sí. *El mejor acomodo de un número dado de dominios de electrones es el que minimiza las repulsiones entre ellos.* Esta sencilla idea es la base del modelo RPECV. De hecho, la analogía entre los dominios de electrones y los globos es tan exacta que se observan las mismas geometrías preferidas en ambos casos. Así, como los globos de la figura 9.5, dos dominios de electrones se acomodan *linealmente*, tres dominios se acomodan en forma *trigonal plana*, y cuatro se disponen *tetraédricamente*. Estas disposiciones, junto con las de cinco dominios de electrones (*bipirámide trigonal*) y seis dominios de electrones (*octaédrica*) se resumen en la tabla 9.1 ▼. Si comparamos las

**TABLA 9.1** Geometrías de dominios electrónicos en función del número de dominios de electrones

Número de dominios electrónicos	Acomodo de dominios electrónicos	Geometría de dominios electrónicos	Ángulos de enlace predichos
2		Lineal	180°
3		Trigonal plana	120°
4		Tetraédrica	109.5°
5		Bipirámide trigonal	120° 90°
6		Octaédrica	90°



Ejercicios con el CD-ROM RPECV—Configuraciones moleculares básicas (VSEPR—Basic Molecular Configurations)



▲ **Figura 9.6** Podemos predecir la geometría molecular del  $\text{NH}_3$  si primero dibujamos la estructura de Lewis, luego utilizamos el modelo RPECV para determinar la geometría de los dominios de electrones y, por último, nos concentramos en los átomos mismos para describir la geometría molecular.

geometrías de la tabla 9.1 con las de la figura 9.3, veremos que son las mismas. *La forma de diferentes moléculas o iones  $\text{AB}_n$  depende del número de dominio de electrones que rodea al átomo central A.*

La molécula de  $\text{NH}_3$  tiene cuatro dominios de electrones alrededor del átomo de N. Las repulsiones entre los cuatro dominios electrónicos se reducen al mínimo cuando los dominios apuntan hacia los vértices de un tetraedro (Tabla 9.1). Sin embargo, uno de esos dominios se debe a un par no enlazante de electrones. *La forma molecular describe la disposición de los átomos, no la de los dominios de electrones.* Por tanto, la estructura molecular del  $\text{NH}_3$  es pirámide trigonal, como se aprecia en la figura 9.6 ▲. No obstante, es el acomodo tetraédrico de los cuatro dominios de electrones lo que nos lleva a predecir la geometría molecular bipirámide trigonal.

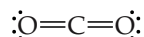
La disposición de los dominios de electrones en torno al átomo central de una molécula o ion  $\text{AB}_n$  es su **geometría de dominios de electrones**. La **geometría molecular** es la disposición de los átomos en el espacio. En el modelo RPECV, predecimos la geometría molecular de una molécula o ion a partir de su geometría de dominios de electrones.

Para predecir la forma de las moléculas con el modelo RPECV, seguimos estos pasos:

1. Dibujar la *estructura de Lewis* de la molécula o ion y contar el número total de dominios de electrones que rodean al átomo central. Cada par no enlazante de electrones, cada enlace sencillo, cada doble enlace y cada triple enlace cuenta como un dominio de electrones.
2. Determinar la *geometría de dominios de electrones* acomodando el número total de dominios de modo tal que las repulsiones entre ellos sean mínimas, como se muestra en la tabla 9.1.
3. Con base en el acomodo de los átomos enlazados, determinar la *geometría molecular*.

La figura 9.6 muestra cómo se aplican estos pasos para predecir la geometría de la molécula de  $\text{NH}_3$ . Puesto que la estructura trigonal piramidal se basa en un tetraedro, los *ángulos de enlace ideales* son de  $109.5^\circ$ . Como veremos en breve, los ángulos de enlace se desvían respecto a los ángulos ideales cuando los átomos y dominios de electrones circundantes no son idénticos.




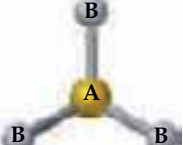
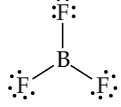
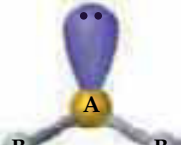
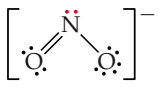

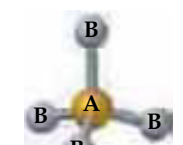
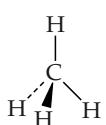




Apliquemos estos pasos para determinar la forma de la molécula de  $\text{CO}_2$ . Primero, dibujamos su estructura de Lewis, que revela dos dominios de electrones (dos dobles enlaces) en torno al carbono central:



Dos dominios electrones se acomodan para dar una geometría lineal de dominios de electrones (Tabla 9.1). Dado que ninguno de los dominios es un par no enlazante de electrones, la geometría molecular también es lineal y el ángulo de enlace  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  es de  $180^\circ$ .

En la tabla 9.2 ▼ se resumen las posibles geometrías moleculares cuando una molécula  $AB_n$  tiene cuatro o menos dominios de electrones en torno a A. Estas geometrías son importantes porque incluyen todas las formas que se observan comúnmente en las moléculas o iones que obedecen la regla del octeto.

**TABLA 9.2** Geometrías de dominios de electrones y formas moleculares para moléculas con dos, tres y cuatro dominios de electrones alrededor del átomo central

Total de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
2	 Lineal	2	0	 Lineal	$\ddot{O}=\text{C}=\ddot{O}$
3	 Trigonal plana	3	0	 Trigonal plana	
		2	1	 Angular	
4	 Tetraédrica	4	0	 Tetraédrica	
		3	1	 Pirámide trigonal	
		2	2	 Angular	



**EJERCICIO TIPO 9.1**

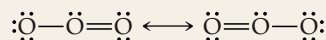
Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría molecular de: (a)  $O_3$ ; (b)  $SnCl_3^-$ .

**Solución**

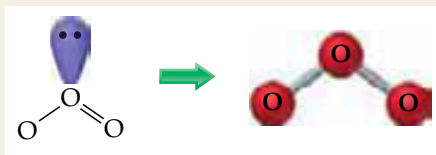
**Análisis:** Nos dan las fórmulas moleculares de una molécula y un ion poliatómico, los dos con fórmula general  $AB_n$  y con un átomo central del bloque  $p$  de la tabla periódica.

**Estrategia:** Para predecir las geometrías moleculares de estas especies, primero dibujamos sus estructuras de Lewis y luego contamos el número de dominios de electrones alrededor del átomo central. El número de dominios de electrones da la geometría. Luego obtenemos la geometría molecular a partir del acomodo de los dominios de enlace.

**Resolución:** (a) Podemos dibujar dos estructuras de resonancia para el  $O_3$ :

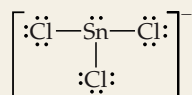


A causa de la resonancia, los enlaces entre el átomo de O central y los átomos de O externos tienen la misma longitud. En las dos estructuras de resonancia, el átomo central de O está unido a dos átomos de O externos y tiene un par no enlazante. Por tanto, hay tres dominios de electrones en torno al átomo central de O. (Recordemos que un doble enlace cuenta como un solo dominio de electrones.) Con tres dominios de electrones, el acomodo es trigonal plano (Tabla 9.1). Dos de los dominios son enlazantes y uno es no enlazante, así que la molécula tiene forma angular con un ángulo de enlace ideal de  $120^\circ$ :

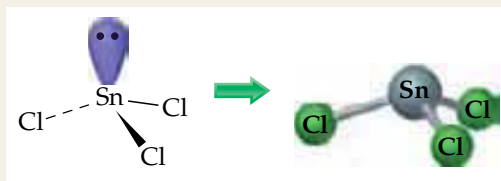


Luego, cuando una molécula presenta resonancia, podemos usar cualquiera de las estructuras de resonancia para predecir la geometría.

(b) La estructura de Lewis del ion  $SnCl_3^-$  es:



El átomo de Sn central está unido a tres átomos de Cl y tiene un par de electrones no enlazante. Por tanto, el átomo de Sn está rodeado por cuatro dominios de electrones y la geometría de dominios de electrones resultante es tetraédrica (Tabla 9.1) con uno de los vértices ocupado por un par de electrones no enlazante. Por tanto, la geometría molecular corresponde a una pirámide trigonal:

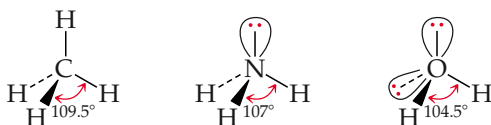
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Prediga la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular de (a)  $SeCl_2$ ; (b)  $CO_3^{2-}$ .

**Respuestas:** (a) tetraédrica, angular; (b) trigonal plana, trigonal plana

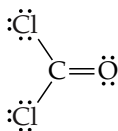
## Efecto de los electrones no enlazantes y de los enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace

Podemos aplicar el modelo RPECV para predecir y explicar pequeñas distorsiones de las moléculas respecto a las geometrías ideales que se resumen en la tabla 9.2. Por ejemplo, consideremos el metano,  $\text{CH}_4$ , el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , y el agua,  $\text{H}_2\text{O}$ . Los tres tienen geometrías tetraédricas de dominios de electrones, pero sus ángulos de enlace muestran pequeñas diferencias:

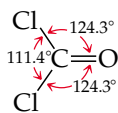


Observe que los ángulos de enlace disminuyen conforme aumenta el número de pares de electrones no enlazantes. Los pares enlazantes son atraídos por los dos núcleos de los átomos enlazados. En contraste, los pares no enlazantes son atraídos primordialmente por un solo núcleo. Dado que los pares no enlazantes experimentan menor atracción nuclear, su dominio de electrones se extiende más en el espacio que el de un par enlazante, como se muestra en la figura 9.7  $\blacktriangleright$ . El resultado es que *los dominios de pares de electrones no enlazantes ejercen fuerzas de repulsión más intensas sobre los dominios de electrones adyacentes y por ello tienden a comprimir los ángulos de enlace*. Si recurrimos a la analogía de la figura 9.5, podemos imaginar que los dominios de los pares de electrones no enlazantes están representados por globos un poco más grandes y “gordos” que los de los pares enlazantes.

Puesto que los enlaces múltiples contienen una densidad de carga electrónica más alta que los enlaces sencillos, también representan dominios de electrones más grandes (“globos más gordos”). Consideremos la estructura del fosgeno,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ :



Puesto que el átomo central de carbono está rodeado por tres dominios de electrones, podríamos esperar una geometría trigonal plana con ángulos de enlace de  $120^\circ$ . Sin embargo, el doble enlace actúa de forma parecida a un par de electrones no enlazante, y reduce el ángulo de enlace  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  de  $120^\circ$  a  $111^\circ$ , como se muestra:



En general, *los dominios de electrones de los enlaces múltiples ejercen una fuerza de repulsión sobre los pares de electrones adyacentes mayor que la ejercida por los enlaces sencillos*.

## Moléculas con capas de valencia expandidas

Hasta aquí, nuestro análisis del modelo RPECV se ha limitado a moléculas que no tienen más de un octeto de electrones en torno al átomo central. Recordemos, empero, que si el átomo central de una molécula es del tercer periodo de la tabla periódica, o de uno posterior, puede tener más de cuatro pares de electrones a su alrededor.  $\infty$  (Sección 8.7) Las moléculas con cinco o seis dominios de electrones alrededor del átomo central presentan diversas geometrías moleculares basadas en la *bipirámide*

Par enlazante de electrones



Núcleos


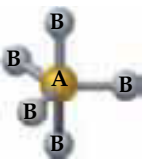
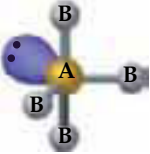
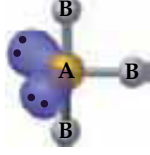
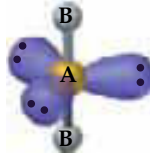

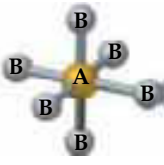
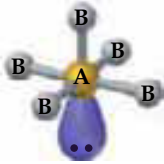
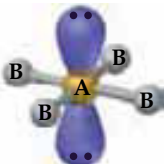
Par no enlazante

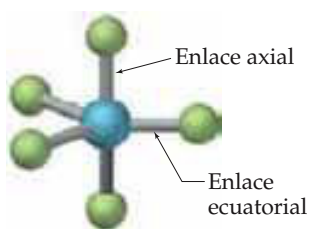


Núcleo

$\blacktriangle$  **Figura 9.7** “Tamaños” relativos de los pares de electrones enlazantes y no enlazantes.

**TABLA 9.3 Geometrías de dominios de electrones y formas moleculares para moléculas con cinco y seis dominios de electrones alrededor del átomo central**

Total de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
5	 Bipirámide trigonal	5	0	 Bipirámide trigonal	PCl <sub>5</sub>
		4	1	 Balancín	SF <sub>4</sub>
		3	2	 Forma de T	ClF <sub>3</sub>
		2	3	 Lineal	XeF <sub>2</sub>
6	 Octaédrica	6	0	 Octaédrica	SF <sub>6</sub>
		5	1	 Pirámide cuadrada	BrF <sub>5</sub>
		4	2	 Cuadrada plana	XeF <sub>4</sub>



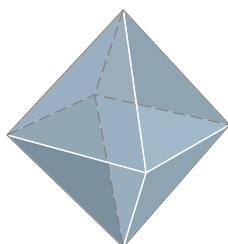
◀ **Figura 9.8** Disposición bipirámide trigonal de cinco dominios de electrones alrededor de un átomo central. Los tres dominios de electrones *ecuatoriales* definen un triángulo equilátero. Los dos dominios *axiales* están arriba y abajo del plano del triángulo. Si una molécula tiene dominios no enlazantes de electrones, ocuparán posiciones ecuatoriales.

*trigonal* (cinco dominios de electrones) o el *octaedro* (seis dominios de electrones), como se muestra en la Tabla 9.3 ◀.

La geometría de dominios de electrones más estable para cinco dominios de electrones es la bipirámide trigonal (dos pirámides trigonales que comparten la base). A diferencia de las geometrías de dominios de electrones que hemos visto hasta ahora, los dominios de electrones de una bipirámide trigonal pueden apuntar a dos tipos geoméricamente distintos de posiciones. Dos posiciones se llaman *posiciones axiales*, y las otras tres se denominan *posiciones ecuatoriales* (Figura 9.8 ▲). Cuando apunta hacia una posición axial, un dominio electrónico está situado a  $90^\circ$  de las tres posiciones ecuatoriales. En una posición ecuatorial, un dominio electrónico está situado a  $120^\circ$  de las otras dos posiciones ecuatoriales y a  $90^\circ$  de las dos posiciones axiales.

Supongamos que una molécula tiene cinco dominios de electrones, uno o más de los cuales tienen su origen en un par no enlazante. ¿Los dominios electrónicos de los pares no enlazantes ocuparán posiciones axiales o ecuatoriales? Para contestar esta pregunta, debemos determinar cuál ubicación reduce al mínimo las repulsiones entre los dominios de electrones. Las repulsiones entre dominios son mucho mayores cuando los dominios están situados a  $90^\circ$  unos de otros, que cuando se sitúan a  $120^\circ$ . Un dominio ecuatorial está a  $90^\circ$  de sólo otros dos dominios (los dos dominios axiales). En contraste, un dominio axial está situado a  $90^\circ$  de otros *tres* dominios (los tres dominios ecuatoriales). Por tanto, un dominio ecuatorial experimenta menos repulsión que un dominio axial. Dado que los dominios de pares no enlazantes ejercen repulsiones mayores que los de pares enlazantes, siempre ocupan las posiciones ecuatoriales en una bipirámide trigonal.

La geometría de dominios de electrones más estable para seis dominios de electrones es el *octaedro*. Como se muestra en la figura 9.9 ▼, un octaedro es un poliedro con seis vértices y ocho caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero. Si un átomo tiene seis dominios de electrones a su alrededor, podemos imaginarlo en el centro del octaedro, con los dominios apuntando hacia los seis vértices. Todos los ángulos de enlace en un octaedro son de  $90^\circ$ , y los seis vértices son equivalentes. Por tanto, si un átomo tiene cinco dominios electrónicos enlazantes y uno no enlazante, podemos apuntar el dominio no enlazante a cualquiera de los seis vértices del octaedro. El resultado siempre es una geometría molecular piramidal cuadrada. Sin embargo, si hay dos dominios electrónicos no enlazantes, sus repulsiones serán mínimas si los apuntamos a lados opuestos del octaedro para producir una geometría molecular cuadrada plana, como se muestra en la tabla 9.3.



◀ **Figura 9.9** Un octaedro es un objeto con ocho caras y seis vértices. Cada cara es un triángulo equilátero.

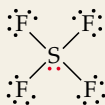
**EJERCICIO TIPO 9.2**

Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría molecular de (a)  $\text{SF}_4$ ; (b)  $\text{IF}_5$ .

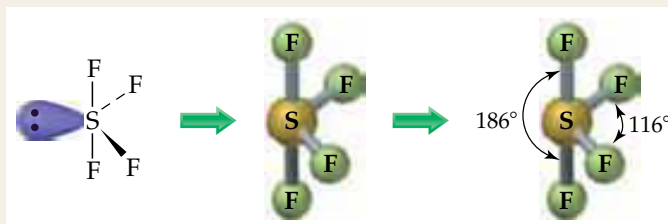
**Solución**

**Análisis y plan:** Las moléculas son del tipo  $\text{AB}_n$  con un átomo central del bloque  $p$  de la tabla periódica. Por tanto, podemos predecir sus estructuras a partir de sus estructuras de Lewis y el modelo RPECV.

**Resolución:** (a) La estructura de Lewis para el  $\text{SF}_4$  es



El azufre tiene cinco dominios de electrones a su alrededor: cuatro de los enlaces S—F y uno del par no enlazante. Cada dominio apunta hacia un vértice de una bipirámide trigonal. El dominio del par no enlazante apuntará hacia una posición ecuatorial. Los cuatro enlaces apuntan hacia las cuatro posiciones restantes para dar una geometría molecular que se describe como con forma de balancín:



**Comentario:** Arriba a la derecha se muestra la estructura que se observa experimentalmente, y podemos inferir que el dominio no enlazante de electrones reside en una posición ecuatorial, como se predijo. Los enlaces S—F axiales y ecuatoriales están flexionados un poco alejándose del dominio no enlazante, lo que sugiere que los dominios enlazantes son “empujados” por el dominio no enlazante, que es más grande y produce una mayor repulsión.

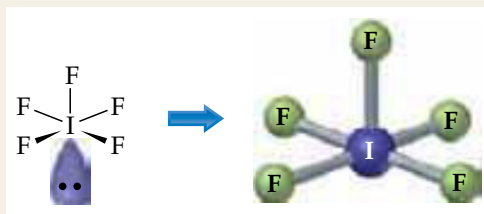
(b) La estructura de Lewis del  $\text{IF}_5$  es:



(Hay tres pares solitarios en cada uno de los átomos de F, que no se muestran en la figura.)

El yodo tiene seis dominios de electrones a su alrededor, y uno de ellos corresponde a un par no enlazante. Por tanto, la geometría de dominios de electrones es octaédrica, con una posición ocupada por el par no enlazante de electrones.

La geometría molecular resultante es, entonces *piramidal cuadrada* (Tabla 9.3):



**Comentario:** Dado que el dominio del par no enlazante es más grande que los demás dominios, los cuatro átomos de F en la base de la pirámide están inclinados un poco hacia el átomo de F de arriba. Experimentalmente, se observa que el ángulo entre la base y el átomo superior de F es de  $82^\circ$ , menor que el ángulo ideal de  $90^\circ$  del octaedro.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

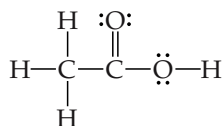
Prediga las geometrías de dominios de electrones y moleculares de (a)  $\text{ClF}_3$ ; (b)  $\text{ICl}_4^-$ .

**Respuestas:** (a) trigonal bipiramidal, en forma de T; (b) octaédrica, plana cuadrada.

**Forma de moléculas más grandes**

Aunque las moléculas y iones cuyas estructuras hemos considerado hasta ahora contienen un solo átomo central, el modelo RPECV se puede extender fácilmente a mo-

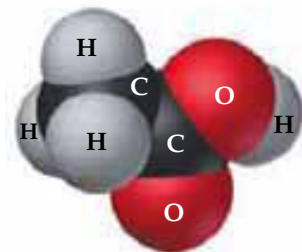
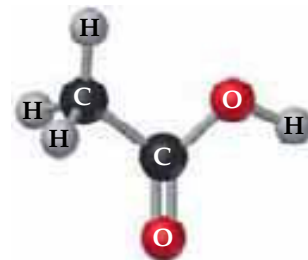
léculas más complejas. Consideremos la molécula del ácido acético, cuya estructura de Lewis es



El ácido acético tiene tres átomos interiores: el átomo de C de la izquierda, el átomo central de C y el átomo de O de la derecha. Con la ayuda del modelo RPECV, podemos predecir la geometría alrededor de cada uno de estos átomos individualmente:

	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}- \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{:O:} \\     \\  \text{C}- \\  \text{---}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{---} \\  \ddot{\text{O}}-\text{H}  \end{array}  $
Número de dominios de electrones	4	3	4
Geometría de dominios de electrones	Tetraédrica	Trigonal plana	Tetraédrica
Ángulos de enlace predichos	$109.5^\circ$	$120^\circ$	$109.5^\circ$

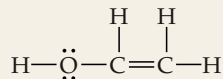
El C de la izquierda tiene cuatro dominios de electrones (todos de pares enlazantes), así que la geometría alrededor de ese átomo es tetraédrica. El C central tiene tres dominios de electrones (contando el doble enlace como un dominio), así que la geometría alrededor de ese átomo es trigonal plana. El átomo de O tiene cuatro dominios de electrones (dos de pares enlazantes y dos de pares no enlazantes), así que su geometría de dominios de electrones es tetraédrica y la geometría molecular alrededor del O es angular. Cabe esperar que los ángulos de enlace en torno al átomo central de C y en torno al átomo de O se desvíen un poco respecto a los valores ideales de  $120^\circ$  y  $109.5^\circ$ , debido a las exigencias espaciales de los enlaces múltiples y de los pares no enlazantes de electrones. La estructura de la molécula de ácido acético se muestra en la figura 9.10 ▶.



▲ **Figura 9.10** Representaciones de bolas y varillas (arriba) y de espacial (abajo) del ácido acético,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

### EJERCICIO TIPO 9.3

Las gotas para humectar los ojos suelen contener un polímero soluble en agua llamado *alcohol polivinílico*, derivado de la molécula orgánica estable llamada *alcohol vinílico*:



Prediga los valores aproximados de los ángulos de enlace  $\text{H}-\text{O}-\text{C}$  y  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$  en el alcohol vinílico.

#### Solución

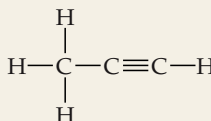
**Análisis y estrategia:** Para predecir un ángulo de enlace dado, consideramos el ángulo del átomo intermedio y determinamos el número de dominios de electrones que lo rodean. El ángulo ideal corresponde a la geometría de dominios de electrones en torno al átomo. Los electrones no enlazantes y los enlaces múltiples comprimen un poco el ángulo.

**Resolución:** En el caso del ángulo de enlace  $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ , hay cuatro dominios de electrones en torno al átomo de O (dos enlazantes y dos no enlazantes). Por tanto, la geometría de dominios de electrones en torno a ese átomo es tetraédrica, lo que da un ángulo ideal de  $109.5^\circ$ . El ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{C}$  se comprimirá un poco por causa de los pares no enlazantes, así que cabe esperar que el ángulo sea un poco menor que  $109.5^\circ$ .

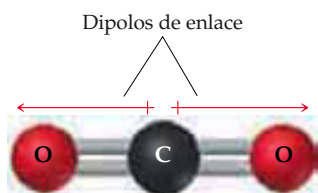
Para predecir el ángulo de enlace  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ , debemos examinar el átomo de C de la izquierda, que es el átomo central de este ángulo. Hay tres átomos unidos a este átomo de C, el cual no tiene pares no enlazantes; por tanto, ese átomo está rodeado por tres dominios de electrones. La geometría de dominios de electrones predicha es trigonal plana, con un ángulo ideal de enlace de  $120^\circ$ . Debido al mayor tamaño del dominio  $\text{C}=\text{C}$ , el ángulo de enlace  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$  deberá ser un poco mayor que  $120^\circ$ .

## EJERCICIO DE APLICACIÓN

Prediga los ángulos de enlace  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  y  $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  en la molécula siguiente, llamada propino:

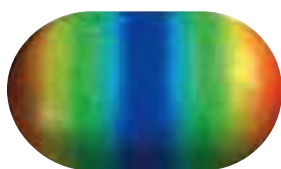


Respuestas:  $109.5^\circ$ ,  $180^\circ$



Momento dipolo global = 0

(a)



(b)

▲ **Figura 9.11** (a) El momento dipolo global de una molécula es la suma de sus dipolos de enlace. En el  $\text{CO}_2$ , los dipolos de enlace tienen la misma magnitud pero son diametralmente opuestos. Por tanto, el momento dipolo global es cero y la molécula es no polar. (b) El modelo de densidad electrónica revela que las regiones de mayor densidad electrónica (rojo) están en los extremos de la molécula, mientras que la región de menor densidad electrónica (azul) está en el centro.

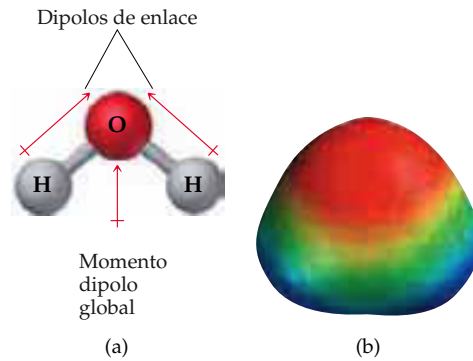
## 9.3 Forma y polaridad de las moléculas

Ya tenemos una mejor idea acerca de las formas que adoptan las moléculas y por qué lo hacen. Dedicaremos el resto del capítulo a examinar más a fondo cómo se comparten los electrones para formar los enlaces entre los átomos de las moléculas. Comenzaremos por repasar un tema que vimos en la Sección 8.4: la *polaridad de los enlaces* y los *momentos dipolares*. Recordemos que la polaridad de un enlace es una medida de qué tan equitativamente se comparten los electrones de un enlace entre los dos átomos que se unen: a medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos, aumenta también la polaridad del enlace. ∞ (Sección 8.4) Ya vimos que el momento dipolar de una molécula diatómica es una medida cuantitativa de la separación de las cargas en la molécula. Dicha separación tiene un efecto importante sobre las características físicas y químicas. En el capítulo 11 veremos, por ejemplo, cómo la polaridad molecular afecta los puntos de ebullición, los puntos de fusión y otras propiedades físicas.

En el caso de una molécula con más de dos átomos, *el momento dipolar depende tanto de las polaridades de los enlaces individuales como de la geometría de la molécula*. Para cada enlace polar de la molécula, podemos considerar el **dipolo de enlace**; es decir, el momento dipolar debido únicamente a los dos átomos de ese enlace. Por ejemplo, consideremos la molécula de  $\text{CO}_2$ . Como se aprecia en la figura 9.11 ◀, cada enlace  $\text{C}=\text{O}$  es polar y, dado que los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  son idénticos, los momentos dipolares tienen la misma magnitud. Además, el modelo de densidad electrónica muestra que las regiones con alta densidad electrónica (rojo) están en los extremos de la molécula, en los átomos de oxígeno, en tanto se aprecia la baja densidad de electrones (azul) en el centro, en el átomo de carbono.

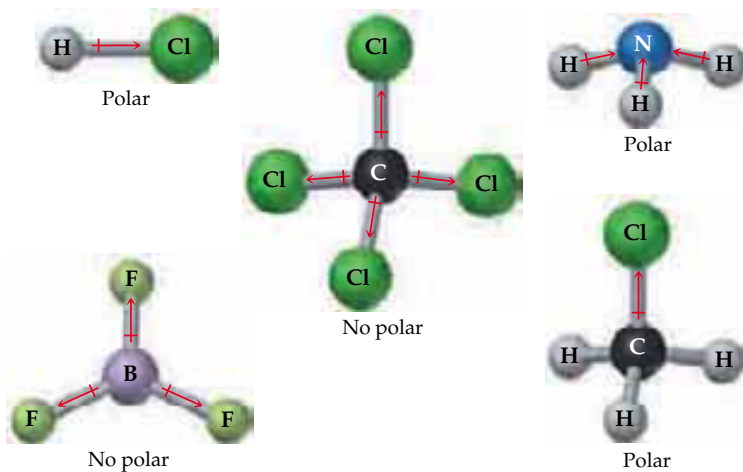
Los dipolos de enlace y los momentos dipolares son cantidades *vectoriales*; es decir, tienen tanto magnitud como dirección. El momento dipolar *global* de una molécula poliatómica es la suma de sus dipolos de enlace. En esta suma de vectores debemos considerar *tanto* las magnitudes *como* las direcciones de los dipolos de enlace. Los dos dipolos de enlace del  $\text{CO}_2$ , si bien tienen la misma magnitud, tienen direcciones exactamente opuestas. Sumarlos equivale a sumar dos números con la misma magnitud pero signo opuesto, como  $100 + (-100)$ : los dipolos de enlace, al igual que los números, “se cancelan”. Por tanto, el momento dipolar global del  $\text{CO}_2$  es cero, aunque los enlaces individuales sean polares. Así, la geometría de la molécula hace que el momento dipolar global sea cero, y  $\text{CO}_2$  sea una molécula *no polar*.

Consideremos ahora el  $\text{H}_2\text{O}$ , que es una molécula angular con dos enlaces polares (Figura 9.12 ▶). Una vez más, ambos enlaces son idénticos, así que los dipolos de enlace tienen la misma magnitud. Sin embargo, al estar en ángulo la molécula, los dipolos de enlace no se oponen directamente y por tanto no se cancelan. Así, la molécula de agua tiene un momento dipolar global ( $\mu = 1.85 \text{ D}$ ). Dado que  $\text{H}_2\text{O}$  tiene un momento dipolar distinto de cero, es una molécula *polar*. El átomo de oxígeno tiene una carga parcial negativa, y cada uno de los átomos de hidrógeno tiene una carga parcial positiva, como se aprecia en el modelo de densidad electrónica de la figura 9.12(b).



◀ **Figura 9.12** (a) En el  $\text{H}_2\text{O}$ , los dipolos de enlace también tienen la misma magnitud, pero no se oponen exactamente. La molécula tiene un momento dipolo global distinto de cero, así que es polar. (b) El modelo de densidad electrónica revela que un extremo de la molécula tiene mayor densidad electrónica (el extremo del oxígeno) mientras que el otro extremo (los hidrógenos) tiene menor densidad electrónica.

En la figura 9.13 ▼ se muestran ejemplos de moléculas polares y no polares, todas ellas con enlaces polares. Las moléculas en las que el átomo central está rodeado simétricamente por átomos idénticos ( $\text{BF}_3$  y  $\text{CCl}_4$ ) son no polares. En las moléculas  $\text{AB}_n$ , en las que todos los átomos B son iguales, ciertas geometrías simétricas —lineal ( $\text{AB}_2$ ), plana trigonal ( $\text{AB}_3$ ), tetraédrica y plana cuadrada ( $\text{AB}_4$ ), bipirámide trigonal ( $\text{AB}_5$ ) y octaédrica ( $\text{AB}_6$ )— deben dar lugar a moléculas no polares a pesar de que los enlaces individuales puedan ser polares.



◀ **Figura 9.13** Ejemplos de moléculas con enlaces polares. Dos de estas moléculas tienen momento dipolo cero porque sus dipolos de enlace se cancelan mutuamente.

#### EJERCICIO TIPO 9.4

Prediga si las moléculas siguientes son polares o no polares: (a)  $\text{BrCl}$ ; (b)  $\text{SO}_2$ ; (c)  $\text{SF}_6$ .

#### Solución

**Análisis:** Nos dan las fórmulas moleculares de varias sustancias y nos piden predecir si las moléculas son polares o no.

**Estrategia:** Si la molécula sólo contiene dos átomos, será polar si los átomos tienen distinta electronegatividad. Si contiene tres o más átomos, su polaridad dependerá tanto de su geometría molecular como de la polaridad de sus enlaces. Por tanto, es preciso dibujar una estructura de Lewis para cada molécula con tres o más átomos y determinar su geometría molecular. Luego usamos las electronegatividades relativas de los átomos de cada enlace para determinar la dirección de los dipolos de enlace. Por último, vemos si los dipolos de enlace se cancelan mutuamente para dar una molécula no polar o se refuerzan para dar una molécula polar.

**Resolución (a)** El cloro es más electronegativo que el bromo. Todas las moléculas diatómicas con enlaces polares son polares. En consecuencia, el  $\text{BrCl}$  es polar y el cloro atrae la carga parcial negativa:





El momento dipolar de la molécula determinado experimentalmente es

(b) Dado que el oxígeno es más electronegativo que el azufre, el  $\text{SO}_2$  tiene enlaces polares. Se pueden escribir varias formas de resonancia para el  $\text{SO}_2$ :

Para cada una de ellas, el modelo RPECV predice una geometría angular. Puesto que la molécula está en ángulo, los dipolos de enlace no se cancelan y la molécula es polar:

El momento dipolar de  $\text{SO}_2$  determinado experimentalmente es

(c) El flúor es más electronegativo que el azufre; por tanto, los dipolos de enlace apuntan hacia el flúor. Los seis enlaces S—F están dispuestos en forma octaédrica alrededor del azufre central:

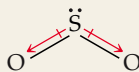
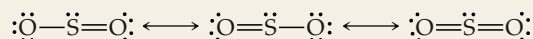
Dado que la geometría octaédrica es simétrica, los dipolos de enlace se cancelan y la molécula es no polar:

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

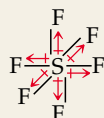
Determine si las moléculas siguientes son polares o no polares: (a)  $\text{NF}_3$ ; (b)  $\text{BCl}_3$ .

**Respuestas:** (a) polar, porque los enlaces polares están dispuestos en una geometría de pirámide trigonal; (b) no polar, porque los enlaces polares están dispuestos en una geometría trigonal plana.

$$\mu = 0.57 \text{ D}$$



$$\mu = 1.63 \text{ D}$$



$$\mu = 0$$

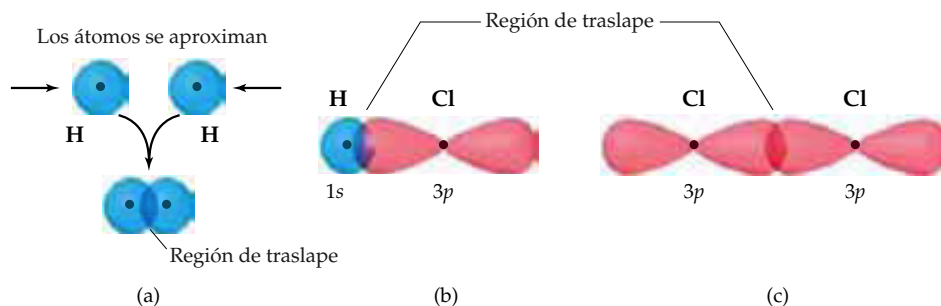
## 9.4 Enlaces covalentes y traslape de orbitales

El modelo RPECV es una forma sencilla de predecir la forma de las moléculas, pero no explica por qué existen enlaces entre los átomos. Al desarrollar teorías sobre los enlaces covalentes, los químicos han abordado el problema desde otra dirección, la de la mecánica cuántica. ¿Cómo podemos explicar los enlaces y las geometrías de las moléculas en términos de orbitales atómicos? La combinación del concepto de Lewis de enlaces por pares de electrones, con la idea de los orbitales atómicos, da origen a un modelo del enlace químico llamado **teoría del enlace de valencia**. Si extendemos este enfoque para incluir las formas en que los orbitales atómicos pueden mezclarse, obtenemos una imagen que concuerda muy bien con el modelo RPECV.

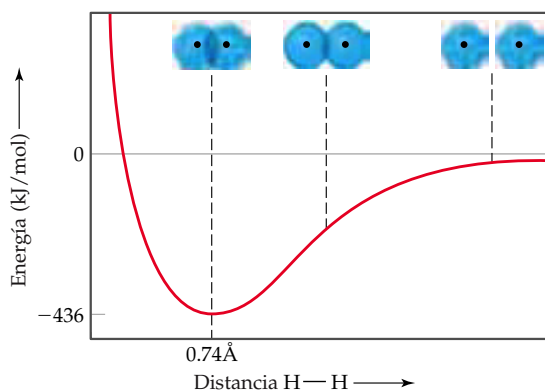
En la teoría de Lewis, se forman enlaces covalentes cuando los átomos comparten electrones. Ello concentra la densidad electrónica entre los núcleos. En la teoría del enlace de valencia, imaginamos que la acumulación de densidad electrónica entre dos núcleos ocurre cuando un orbital atómico de valencia de un átomo se fusiona con uno de otro átomo. Se dice entonces que los orbitales comparten una región del espacio, o que se **traslapan**. El traslape de orbitales permite a dos electrones con espín opuesto compartir el espacio común entre los núcleos y formar así un enlace covalente.

En la figura 9.14(a) se representa el acercamiento de dos átomos de H para formar  $\text{H}_2$ . Cada átomo tiene un solo electrón en el orbital  $1s$ . Al traslaparse los orbitales, la densidad electrónica se concentra entre los núcleos. Dado que los electrones de la región de traslape son atraídos simultáneamente por ambos núcleos, mantienen unidos a los átomos y se forma un enlace covalente.

La idea de que el traslape de orbitales produce un enlace covalente es igualmente válida para otras moléculas. En el HCl, por ejemplo, el cloro tiene la configuración electrónica  $[\text{Ne}]3s^23p^5$ . Todos los orbitales de valencia del cloro están llenos con excepción de un orbital  $3p$ , que contiene un solo electrón. Este electrón se aparea con el electrón único del H para formar un enlace covalente. En la figura 9.14(b) se muestra el traslape del orbital  $3p$  del Cl con el orbital  $1s$  del H. De la misma manera, podemos



▲ **Figura 9.14** Traslape de orbitales para formar enlaces covalentes. (a) El enlace del  $\text{H}_2$  es el resultado del traslape de dos orbitales  $1s$  de dos átomos de H. (b) El enlace del HCl se debe al traslape de un orbital  $1s$  del H y uno de los lóbulos de un orbital  $3p$  del Cl. (c) El enlace del  $\text{Cl}_2$  es el resultado del traslape de dos orbitales  $3p$  de dos átomos de Cl.



◀ **Figura 9.15** Cambio de energía potencial durante la formación de la molécula de  $\text{H}_2$ . El mínimo de la energía, a  $0.74 \text{ \AA}$ , representa la longitud del enlace. La energía en ese punto,  $-436 \text{ kJ/mol}$ , corresponde al cambio de energía para la formación del enlace H—H.

explicar el enlace covalente de la molécula de  $\text{Cl}_2$  en términos del traslape del orbital  $3p$  de un átomo con el orbital  $3p$  de otro, como se muestra en la figura 9.14(c).

Siempre hay una distancia óptima entre los dos núcleos enlazados en cualquier enlace covalente. En la figura 9.15 ▲ se muestra cómo cambia la energía potencial del sistema a medida que dos átomos de H se unen para formar una molécula de  $\text{H}_2$ . Conforme disminuye la distancia entre los átomos, aumenta el traslape entre sus orbitales  $1s$ . A causa del consecuente aumento en la densidad electrónica entre los núcleos, la energía potencial del sistema disminuye; es decir, la fuerza del enlace aumenta, como indica la disminución de la energía en la curva. Sin embargo, la curva también muestra que, si los átomos se acercan mucho, la energía aumenta rápidamente. Este rápido aumento se debe principalmente a la repulsión electrostática de los núcleos, que se vuelve importante a distancias internucleares cortas. La distancia internuclear en el mínimo de la curva de energía potencial corresponde a la longitud de enlace experimentalmente. Así, la longitud de enlace es la distancia a la que las fuerzas de atracción entre cargas distintas (electrones y núcleos) se equilibran con las fuerzas de repulsión entre cargas iguales (electrón-electrón y núcleo-núcleo).

## 9.5 Orbitales híbridos

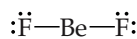
Aunque el concepto de traslape de orbitales nos ayuda a entender la formación de enlaces covalentes, no siempre es fácil extender estas ideas a las moléculas poliatómicas. Al aplicar la teoría del enlace de valencia a las moléculas poliatómicas, tenemos que explicar *tanto* la formación de los enlaces de pares de electrones *como* las geometrías observadas de las moléculas.

Para explicar geometrías, suponemos, en muchos casos, que los orbitales atómicos de un átomo se mezclan para formar nuevos orbitales llamados **orbitales híbridos**. La forma de estos orbitales híbridos es diferente de la de los orbitales atómicos originales. El proceso de mezclar y con ello alterar los orbitales atómicos cuando los átomos se acercan para formar enlaces se denomina **hibridación**. El número total de orbitales atómicos de un átomo no cambia, así que el número de orbitales híbridos de un átomo es igual al número de orbitales atómicos que se combinaron.

Examinemos los tipos comunes de hibridación. Al hacerlo, conviene tomar nota de la relación entre el tipo de hibridación y las cinco geometrías básicas de dominios de electrones predichas por el modelo RPECV.

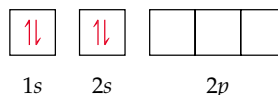
### Orbitales híbridos $sp$

Como ilustración del proceso de hibridación, consideremos la molécula de  $\text{BeF}_2$ , que se genera cuando  $\text{BeF}_2$  sólido se calienta a altas temperaturas. La estructura de Lewis del  $\text{BeF}_2$  es

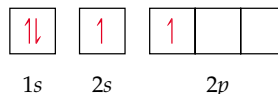


El modelo RPECV predice, correctamente, que esta molécula es lineal, con dos enlaces  $\text{Be}-\text{F}$  idénticos. Sin embargo, ¿cómo podemos usar la teoría del enlace de valencia para describir los enlaces? La configuración electrónica del F ( $1s^2 2s^2 2p^5$ ) nos dice que hay un electrón no apareado en un orbital  $2p$ . Este electrón  $2p$  puede aparearse con un electrón no apareado del átomo de Be para formar un enlace covalente polar. Pero, ¿qué orbitales del átomo de Be se traslapan con los de los átomos de F para formar los enlaces  $\text{Be}-\text{F}$ ?

El diagrama de orbitales de un átomo de Be en su estado basal es el siguiente:



Al no tener electrones no apareados, el átomo de Be en su estado basal no puede formar enlaces con los átomos de flúor. Sin embargo, podría formar dos enlaces “promoviendo” uno de los electrones  $2s$  a un orbital  $2p$ :

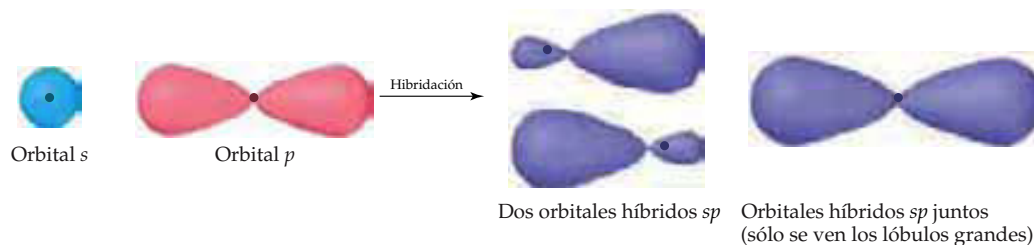


Dado que el orbital  $2p$  tiene mayor energía que el  $2s$ , esta promoción requiere energía. El átomo de Be tiene ahora dos electrones desapareados y, por tanto, puede formar dos enlaces covalentes polares con los átomos de F. Sin embargo, los dos enlaces no serían idénticos, porque se usaría un orbital  $2s$  de Be para formar uno de los enlaces y un orbital  $2p$  para formar el otro. Por tanto, aunque la promoción de un electrón permite la formación de dos enlaces  $\text{Be}-\text{F}$ , todavía no hemos explicado la estructura del  $\text{BeF}_2$ .

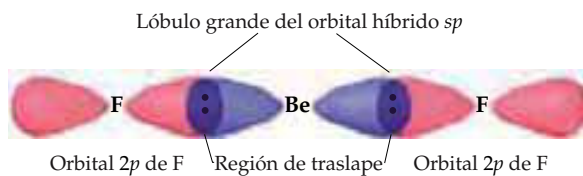
Podemos resolver nuestro dilema “mezclando” el orbital  $2s$  y uno de los orbitales  $2p$  para generar dos nuevos orbitales, que se muestran en la figura 9.16 ►. Al igual que los orbitales  $p$ , los nuevos orbitales tienen dos lóbulos cada uno, pero, a diferencia de los orbitales  $p$ , un lóbulo es mucho más grande que el otro. Los dos nuevos orbitales tienen forma idéntica, pero sus lóbulos grandes apuntan en direcciones opuestas. Hemos creado dos orbitales híbridos. En este caso, se ha hibridado un orbital  $s$  con uno  $p$ , así que llamamos a cada uno *orbital híbrido  $sp$* . Según el modelo de enlace de valencia, un acomodo lineal de dominios de electrones implica la hibridación  $sp$ .



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Promoción de un electrón  
e hibridación de orbitales  
(Promotion of Electron and  
Hybridization of Orbitals)

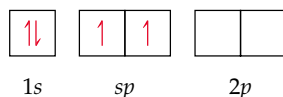


▲ **Figura 9.16** Un orbital *s* y un orbital *p* se pueden hibridar para formar dos orbitales híbridos *sp* equivalentes. Los lóbulos grandes de los dos orbitales híbridos apuntan en direcciones opuestas, con una separación de  $180^\circ$ .



◀ **Figura 9.17** Formación de dos enlaces Be—F equivalentes en  $\text{BeF}_2$ . Cada uno de los orbitales híbridos *sp* del Be se traslapa con un orbital *2p* del F para formar un enlace con un par de electrones.

Para el átomo de Be del  $\text{BeF}_2$ , escribimos el diagrama de orbitales para la formación de dos orbitales híbridos *sp* como sigue:

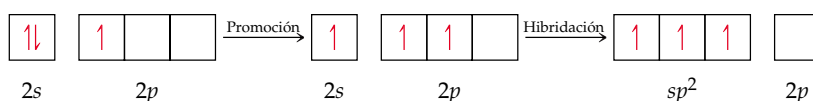


Los electrones de los orbitales híbridos *sp* pueden formar enlaces de electrones compartidos con los dos átomos de flúor (Figura 9.17 ▲). Puesto que los orbitales híbridos *sp* son equivalentes pero apuntan en direcciones opuestas, el  $\text{BeF}_2$  tiene dos enlaces idénticos y una geometría lineal.

La promoción de un electrón *2s* a un orbital *2p* del Be requiere energía. ¿Por qué, entonces, se propone un modelo de formación de orbitales híbridos? Esos orbitales tienen un lóbulo grande y, por tanto, pueden superponerse otros átomos mejor que los orbitales atómicos no hibridados; por tanto, pueden traslaparse con los orbitales de otros átomos con mayor fuerza que los orbitales atómicos, y el resultado es un enlace más fuerte. La energía liberada por la formación de los enlaces compensa con creces la energía que debe invertirse en la promoción de electrones.

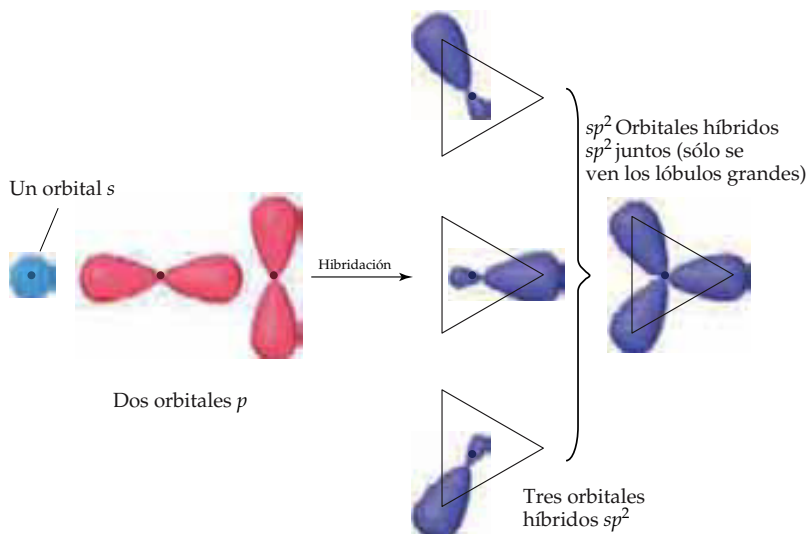
### Orbitales híbridos $sp^2$ y $sp^3$

Siempre que mezclamos cierto número de orbitales atómicos obtenemos el mismo número de orbitales híbridos. Cada uno de éstos es equivalente a los demás, pero apunta en una dirección distinta. Así, la mezcla de un orbital *2s* y un orbital *2p* produce dos orbitales híbridos *sp* equivalentes que apuntan en direcciones opuestas (Figura 9.16). Es posible hibridar otras combinaciones de orbitales atómicos para obtener geometrías diferentes. Por ejemplo, en el  $\text{BF}_3$ , un electrón *2s* del átomo de B se puede promover a un orbital *2p* desocupado. Si mezclamos el orbital *2s* y dos de los orbitales *2p* obtendremos tres orbitales híbridos  $sp^2$  (se pronuncia “ese pe dos”) equivalentes:



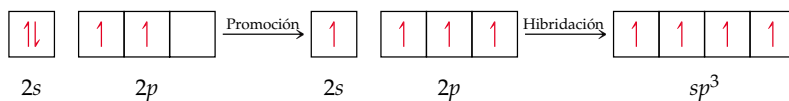
Ejercicios con el CD-ROM  
Promoción de un electrón e  
hibridación de orbitales II  
(Promotion of Electron and  
Hybridization of Orbitals II)

► **Figura 9.18** Un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  pueden hibridarse para formar tres orbitales híbridos  $sp^2$  equivalentes. Los lóbulos grandes de los orbitales híbridos apuntan hacia las esquinas de un triángulo equilátero.



Los tres orbitales híbridos  $sp^2$  están en el mismo plano, con una separación de  $120^\circ$  (Figura 9.18 ▲), y forman tres enlaces equivalentes con los tres átomos de flúor para producir la geometría trigonal plana del  $\text{BF}_3$ . Cabe señalar que uno de los orbitales  $2p$  vacíos no se hibrida. Este orbital no hibridado será importante para nuestra explicación de los dobles enlaces en la sección 9.6.

Un orbital  $s$  también puede mezclarse con los tres orbitales  $p$  de la misma subcapa. Por ejemplo, el átomo de carbono del  $\text{CH}_4$  forma cuatro enlaces equivalentes con los cuatro átomos de hidrógeno. Imaginamos que este proceso es el resultado de la mezcla de los orbitales atómicos  $2s$  y los tres orbitales atómicos  $2p$  del carbono para crear cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  (se pronuncia “ese pe tres”) equivalentes:

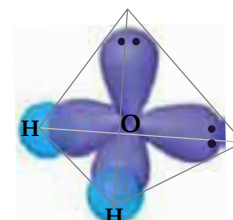
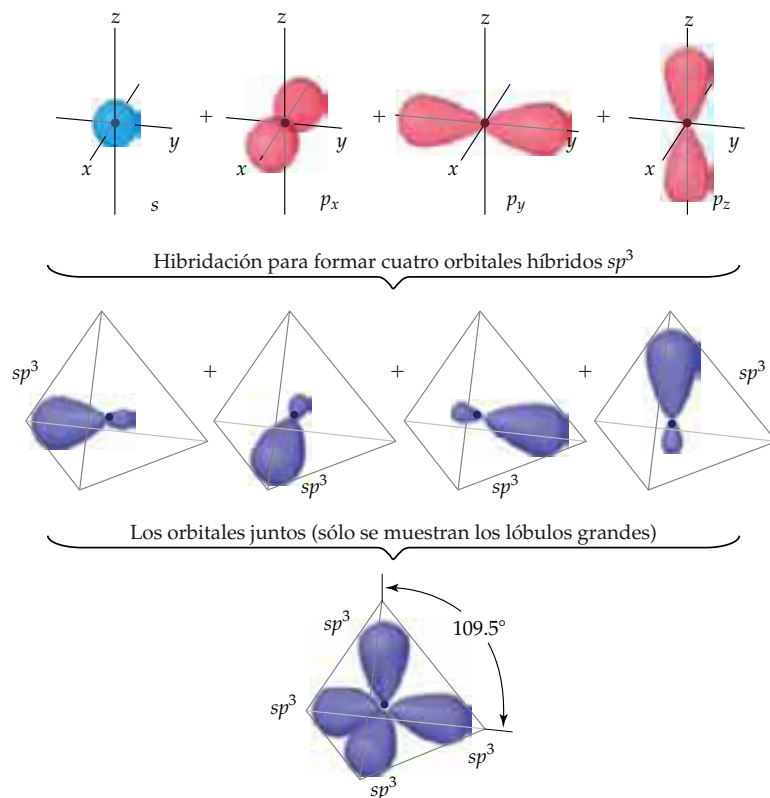


Cada uno de los orbitales híbridos  $sp^3$  tiene un lóbulo grande que apunta hacia un vértice de un tetraedro, como se muestra en la figura 9.19 ►. Estos orbitales híbridos pueden formar enlaces de dos electrones traslapándose con los orbitales atómicos de otro átomo, por ejemplo, H. Así, dentro de la teoría del enlace de valencia, podemos describir los enlaces del  $\text{CH}_4$  como el traslape de cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  equivalentes del C con los orbitales  $1s$  de los cuatro átomos de H para formar cuatro enlaces equivalentes.

El concepto de hibridación se utiliza de forma similar para describir los enlaces en moléculas que contienen pares no enlazantes de electrones. Por ejemplo, en el  $\text{H}_2\text{O}$ , la geometría de dominios de electrones alrededor del átomo de O central es aproximadamente tetraédrica, y podemos imaginar que los cuatro pares de electrones ocupan orbitales híbridos  $sp^3$ . Dos de estos orbitales contienen pares de electrones no enlazantes, mientras que los otros dos se utilizan para formar enlaces con átomos de hidrógeno, como se muestra en la figura 9.20 ►.


### Hibridación de orbitales $d$

Los átomos del tercer periodo en adelante también pueden utilizar orbitales  $d$  para formar orbitales híbridos. Si mezclamos un orbital  $s$ , tres orbitales  $p$  y un orbital  $d$ , obtendremos cinco orbitales híbridos  $sp^3d$ , los cuales están dirigidos hacia los vértices




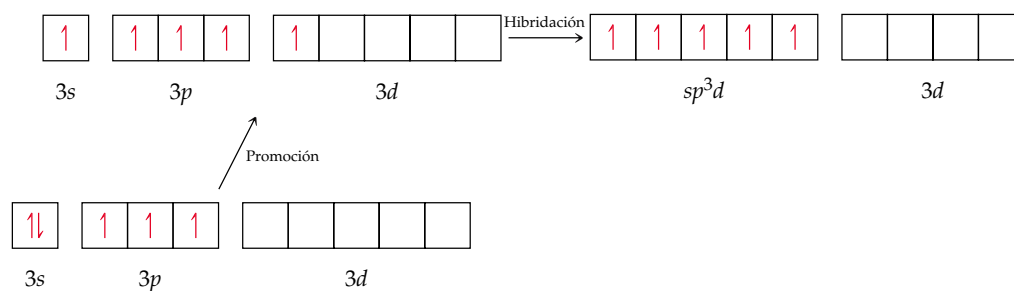
▲ **Figura 9.20** Los enlaces del  $H_2O$  pueden visualizarse en términos de la hibridación  $sp^3$  de los orbitales del O. Dos de los cuatro orbitales híbridos se traslapan con los orbitales  $1s$  del H para formar enlaces covalentes. Los otros dos orbitales híbridos están ocupados por pares no enlazantes de electrones.

▲ **Figura 9.19** Formación de cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  a partir de la unión de un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$ .

 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Promoción de un electrón e hibridación de orbitales III (Promotion of Electron and Hybridization of Orbitals III)

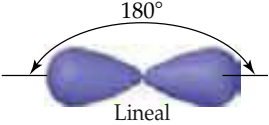
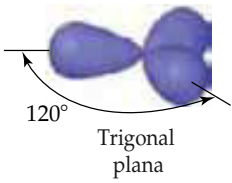
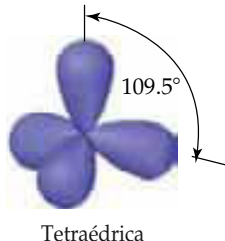
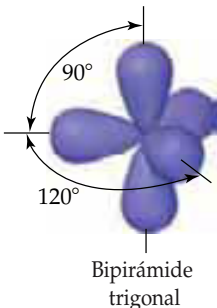
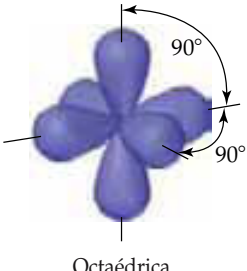
de una bipirámide trigonal. El átomo de fósforo en el  $PF_5$  ejemplifica la formación de híbridos  $sp^3d$ :

 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Hibridación (Hybridization)



De forma similar, la mezcla de un orbital  $s$ , tres orbitales  $p$  y dos orbitales  $d$  produce seis orbitales híbridos  $sp^3d^2$ , dirigidos hacia los vértices de un octaedro. El empleo de orbitales  $d$  para construir orbitales híbridos concuerda bien con la noción de

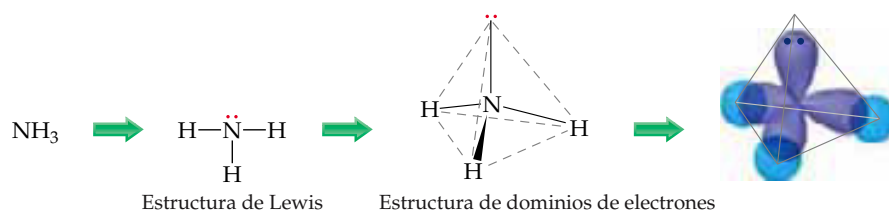
TABLA 9.4 Arreglos geométricos característicos de los conjuntos de orbitales híbridos

Conjunto de orbitales atómicos	Conjunto de orbitales híbridos	Geometría	Ejemplos
$s, p$	Dos $sp$	 <p>Lineal</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
$s, p, p$	Tres $sp^2$	 <p>Trigonal plana</p>	$\text{BF}_3, \text{SO}_3$
$s, p, p, p$	Cuatro $sp^3$	 <p>Tetraédrica</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$
$s, p, p, p, d$	Cinco $sp^3d$	 <p>Bipirámide trigonal</p>	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
$s, p, p, p, d, d$	Seis $sp^3d^2$	 <p>Octaédrica</p>	$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

capa de valencia expandida.  $\infty$  (Sección 8.7). Los arreglos geométricos característicos de los orbitales híbridos se resumen en la tabla 9.4 ▲.

### Resumen

Los orbitales híbridos son un modelo conveniente que nos permite utilizar la teoría del enlace de valencia para describir los enlaces covalentes de las moléculas cuya geometría se ajusta a la de dominios de electrones predichas por el modelo RPECV.



▲ **Figura 9.21** Para predecir los orbitales híbridos utilizados por el N en la molécula de  $\text{NH}_3$  se escribe primero la estructura de Lewis y se aplica después el modelo RPECV para determinar la geometría de dominios de electrones. Finalmente, se especifican los orbitales híbridos que corresponden a esa geometría. Éste es básicamente el mismo procedimiento que se sigue para determinar la estructura molecular (Figura 9.6), excepto que al final nos enfocamos en los orbitales empleados para formar enlaces de dos electrones y los pares no enlazantes.

El concepto de orbitales híbridos tiene un valor de predicción limitado; es decir, no podemos predecir que el átomo de nitrógeno del  $\text{NH}_3$  tendrá orbitales híbridos  $sp^3$ . Sin embargo, si conocemos la geometría molecular, podemos emplear la hibridación para describir los orbitales atómicos del átomo central para formar enlaces.

Los pasos a seguir para predecir los orbitales híbridos empleados por un átomo al enlazarse son:

1. Dibujar la *estructura de Lewis* de la molécula o ion.
2. Determinar la geometría de dominios de electrones empleando el *modelo RPECV*.
3. Especificar los *orbitales híbridos* necesarios para dar cabida a los pares de electrones con base en su arreglo geométrico (Tabla 9.4).

Estos pasos se ilustran en la figura 9.21 ▲, que muestra la hibridación empleada por el N en  $\text{NH}_3$ .

### EJERCICIO TIPO 9.5

Indique la hibridación de los orbitales del átomo central en los iones o moléculas siguientes: (a)  $\text{NH}_2^-$ ; (b)  $\text{SF}_4$  (véase el EJERCICIO TIPO 9.2).

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para determinar los orbitales híbridos que un átomo usa al enlazarse, necesitamos conocer su geometría de dominios de electrones. Por tanto, dibujamos la estructura de Lewis para determinar el número de dominios de electrones en torno al átomo central. La hibridación se ajusta al número y geometría de los dominios de electrones en torno al átomo central predichos por el modelo RPECV.

**Resolución:** (a) La estructura de Lewis del  $\text{NH}_2^-$  es:



Dado que hay cuatro dominios de electrones en torno al N, la geometría de dominios de electrones es tetraédrica. La hibridación que da una geometría tetraédrica de dominios de electrones es  $sp^3$  (Tabla 9.4). Dos de los orbitales híbridos  $sp^3$  contienen pares no enlazantes de electrones, y los otros dos forman enlaces de dos electrones con los átomos de hidrógeno.

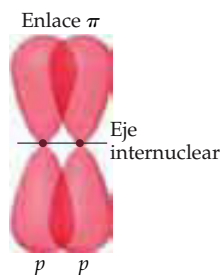
(b) La estructura de Lewis y la geometría de dominios de electrones del  $\text{SF}_4$  se muestran en el ejercicio tipo 9.2. Hay cinco dominios de electrones alrededor del S, lo que da pie a la geometría bipirámide trigonal de dominios de electrones. Con un octeto expandido de 10 electrones, es necesario usar un orbital *d* del azufre. La geometría de dominios de electrones bipirámide trigonal corresponde a la hibridación  $sp^3d$  (Tabla 9.4). Uno de los orbitales híbridos que apunta en una dirección ecuatorial contiene un par no enlazante de electrones; los otros cuatro se utilizan para los enlaces S—F.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Prediga la geometría de dominios de electrones y la hibridación del átomo central en (a)  $\text{SO}_3^{2-}$ ; (b)  $\text{SF}_6$ .

**Respuestas:** (a) tetraédrica,  $sp^3$ ; (b) octaédrica,  $sp^3d^2$





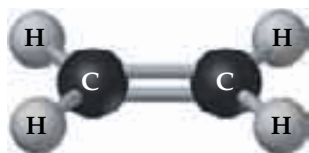
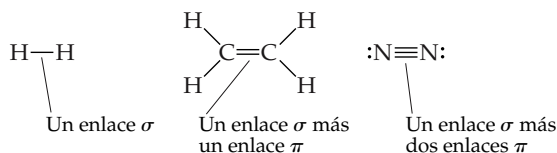
▲ **Figura 9.22** Formación de un enlace  $\pi$  por traslape de dos orbitales  $p$ . Las dos regiones de traslape constituyen un enlace  $\pi$ .

## 9.6 Enlaces múltiples

En los enlaces covalentes que hemos considerado hasta ahora, la densidad electrónica se concentra simétricamente a lo largo de la línea que conecta los núcleos (el *eje internuclear*). En otras palabras, la línea que une los dos núcleos pasa por el centro de la región de traslape. Todos estos enlaces se denominan **enlaces sigma ( $\sigma$ )**. El traslape de dos orbitales  $s$  como en el  $H_2$  [Figura 9.14(a)], el traslape de un orbital  $s$  y uno  $p$  como en el  $HCl$  [Figura 9.14(b)], el traslape entre dos orbitales  $p$  como en el  $Cl_2$  [Figura 9.14(c)] y el traslape de un orbital  $p$  con un orbital híbrido  $sp$  como en el  $BeF_2$  (Figura 9.17) son ejemplos de enlaces  $\sigma$ .

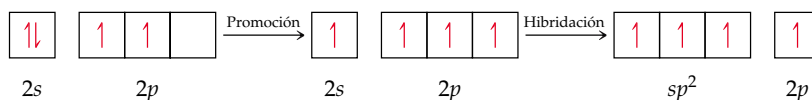
Para describir los enlaces múltiples, debemos considerar un segundo tipo de enlace que es el resultado del traslape de dos orbitales  $p$  orientados perpendicularmente al eje internuclear (Figura 9.22 ◀). Este *traslape lateral de orbitales  $p$*  produce un **enlace pi ( $\pi$ )**. Un enlace  $\pi$  es un enlace covalente en el que las regiones de traslape están arriba y abajo del eje internuclear. A diferencia de los enlaces  $\sigma$ , en los enlaces  $\pi$  no hay probabilidad de encontrar el electrón en el eje internuclear. Dado que el traslape total en los enlaces  $\pi$  tiende a ser menor que en un enlace  $\sigma$ , los primeros generalmente son más débiles que los segundos.

En casi todos los casos, los enlaces sencillos son enlaces  $\sigma$ . Un doble enlace consiste en un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ , y un triple enlace consiste en un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ :



▲ **Figura 9.23** La geometría molecular del etileno,  $C_2H_4$ .

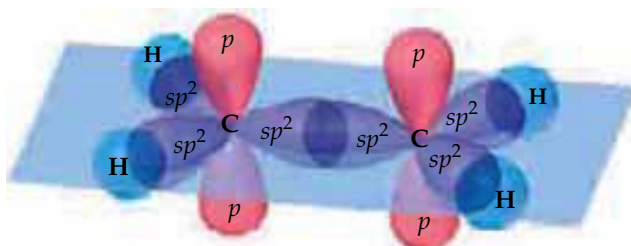
Para ver la aplicación de estas ideas, consideremos el etileno ( $C_2H_4$ ), que posee un doble enlace  $C=C$ . Todos los ángulos de enlace del etileno son de aproximadamente  $120^\circ$  (Figura 9.23 ◀), lo que sugiere que cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos  $sp^2$  (Figura 9.18) para formar enlaces  $\sigma$  con el otro carbono y con dos hidrógenos. Puesto que el carbono tiene cuatro electrones de valencia, después de la hibridación  $sp^2$  queda un electrón en el orbital  $2p$  no hibridado:

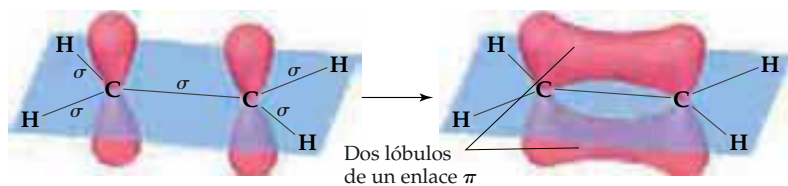


El orbital  $2p$  no hibridado está orientado perpendicularmente al plano que contiene los tres orbitales híbridos  $sp^2$ .

Cada orbital híbrido  $sp^2$  de un átomo de carbono contiene un electrón. En la figura 9.24 ▼ se muestra cómo se forman los cuatro enlaces  $\sigma$   $C-H$  por el traslape de los orbitales híbridos  $sp^2$  del  $C$  con los orbitales  $1s$  de cada átomo de  $H$ . Utilizamos ocho electrones para formar estos cuatro enlaces de pares electrónicos. El enlace  $\sigma$   $C-C$  se forma por el traslape de dos orbitales híbridos  $sp^2$ , uno en cada átomo de carbono, y requiere otros dos electrones. La molécula de  $C_2H_4$  tiene un total de 12 electrones de valencia, 10 de los cuales forman los cinco enlaces  $\sigma$ .

► **Figura 9.24** Hibridación de los orbitales del carbono en el etileno. La estructura de enlaces  $\sigma$  se forma a partir de orbitales híbridos  $sp^2$  en los átomos de carbono. Los orbitales  $2p$  no híbridos de los átomos de  $C$  forman un enlace  $\pi$ .





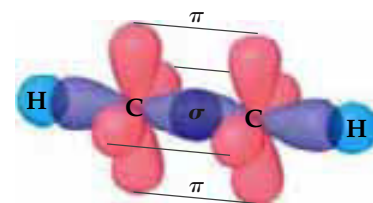
◀ **Figura 9.25** El enlace  $\pi$  del etileno se forma al traslaparse los orbitales  $2p$  no hibridados de cada átomo de C. La densidad electrónica del enlace  $\pi$  está arriba y abajo del eje del enlace, mientras que en los enlaces  $\sigma$  la densidad electrónica está a lo largo de los ejes de enlace. Los dos lóbulos constituyen un enlace  $\pi$ .

Los dos electrones de valencia que quedan residen en los orbitales  $2p$  no hibridados, un electrón en cada uno de los átomos de carbono. Estos orbitales  $2p$  pueden traslaparse entre sí lateralmente, como se muestra en la figura 9.25 ▲. La densidad electrónica resultante se concentra arriba y abajo del eje del enlace C—C; por tanto, se trata de un enlace  $\pi$  (Figura 9.22). Así, el doble enlace C=C del etileno consiste en un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ .

Aunque no es posible observar un enlace  $\pi$  directamente mediante experimentación (todo lo que podemos observar son las posiciones de los átomos), la estructura del etileno apoya decididamente su presencia. En primer lugar, la longitud del enlace C—C en el etileno (1.34 Å) es mucho más corta que en compuestos con enlaces sencillos C—C (1.54 Å), y esto es congruente con la presencia de un doble enlace C=C, más fuerte. Segundo, los seis átomos del  $C_2H_4$  están en el mismo plano. Sólo cuando los dos  $CH_2$  están en el mismo plano los orbitales  $2p$  que forman el enlace  $\pi$  pueden lograr un buen traslape. Si no estuviera presente el enlace  $\pi$ , no habría razón para que los dos  $CH_2$  del etileno estuvieran en el mismo plano. (Habría rotación libre en torno al eje del enlace C—C.) Puesto que los enlaces  $\pi$  requieren que partes de una molécula sean planas, hacen más rígidas las moléculas.

Los triples enlaces también pueden explicarse utilizando orbitales híbridos. El acetileno ( $C_2H_2$ ), por ejemplo, es una molécula lineal que contiene un triple enlace:  $H-C\equiv C-H$ . La geometría lineal sugiere que cada átomo de carbono emplea orbitales híbridos  $sp$  para formar enlaces  $\sigma$  con el otro carbono y con un hidrógeno. Cada átomo de carbono tiene entonces dos orbitales  $2p$  no hibridados orientados perpendicularmente entre sí y respecto al eje del conjunto híbrido  $sp$  (Figura 9.26 ▶). Estos orbitales  $p$  se traslapan para formar un par de enlaces  $\pi$ . Así, el triple enlace del acetileno consiste en un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ .

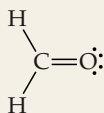
Si bien es posible formar enlaces  $\pi$  con orbitales  $d$ , el único enlace  $\pi$  que consideraremos es el formado por el traslape de orbitales  $p$ . Este enlace  $\pi$  sólo puede formarse si hay orbitales  $p$  no hibridados en los átomos enlazados. Por consiguiente, sólo los átomos que tienen hibridación  $sp$  o  $sp^2$  pueden participar en tales enlaces  $\pi$ . Además, los dobles y triples enlaces (y por tanto los enlaces  $\pi$ ) son más comunes en moléculas que tienen átomos pequeños, sobre todo C, N y O. Los átomos más grandes, como S, P y Si, forman enlaces  $\pi$  con menor facilidad.



▲ **Figura 9.26** Formación de dos enlaces  $\pi$  en el acetileno,  $C_2H_2$ , por el traslape de 2 conjuntos de orbitales  $2p$  no hibridados de los átomos de carbono.

### EJERCICIO TIPO 9.6

El formaldehído tiene la estructura de Lewis siguiente:



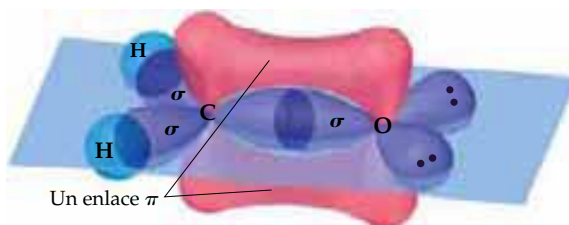
Describe cómo se forman los enlaces del formaldehído en términos de los traslapes de orbitales hibridados y no hibridados apropiados.

#### Solución

**Análisis:** Nos piden describir los enlaces del formaldehído en términos de traslapes de orbitales.

**Estrategia:** Los enlaces sencillos son del tipo sigma, mientras que los dobles constan de un enlace  $\sigma$  y uno  $\pi$ . Podemos deducir cómo se forman esos enlaces a partir de la geometría de la molécula, la cual predécimos con base en el modelo RPECV.

► **Figura 9.27** Formación de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en el formaldehído,  $\text{H}_2\text{CO}$ .

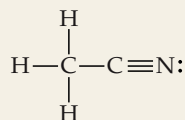


**Resolución:** El átomo de C tiene tres dominios de electrones a su alrededor, lo que sugiere una geometría trigonal plana con ángulos de enlace cercanos a  $120^\circ$ . Esta geometría implica orbitales híbridos  $sp^2$  en el C (Tabla 9.4). Estos híbridos se usan para formar los dos enlaces  $\sigma$  C—H y el enlace  $\sigma$  C—O. Queda un orbital  $2p$  sin hibridar en el carbono, perpendicular al plano de los tres híbridos  $sp^2$ .

El átomo de oxígeno también tiene tres dominios de electrones en torno suyo, así que supondremos que también tiene hibridación  $sp^2$ . Uno de estos híbridos participa en el enlace  $\sigma$  C—O, mientras que los otros dos contienen los dos pares no enlazantes de electrones del átomo de O. Por tanto, al igual que el átomo de C, el de O tiene un orbital  $2p$  no hibridado perpendicular al plano de la molécula. Los orbitales  $2p$  no hibridados de los átomos de C y O se traslapan para formar un enlace  $\pi$  C—O, como se ilustra en la figura 9.27 ▲.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Considere la molécula de acetonitrilo:



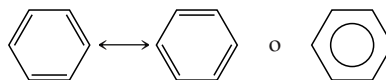
(a) Prediga los ángulos de enlace alrededor de cada átomo de carbono; (b) escriba la hibridación en torno a cada átomo de carbono; (c) determine el número total de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en la molécula.

**Respuestas:** (a) Aproximadamente  $109^\circ$  alrededor del carbono de la izquierda y  $180^\circ$  en el de la derecha; (b)  $sp^3$ ,  $sp$ ; (c) cinco enlaces  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ .

### Enlaces $\pi$ deslocalizados

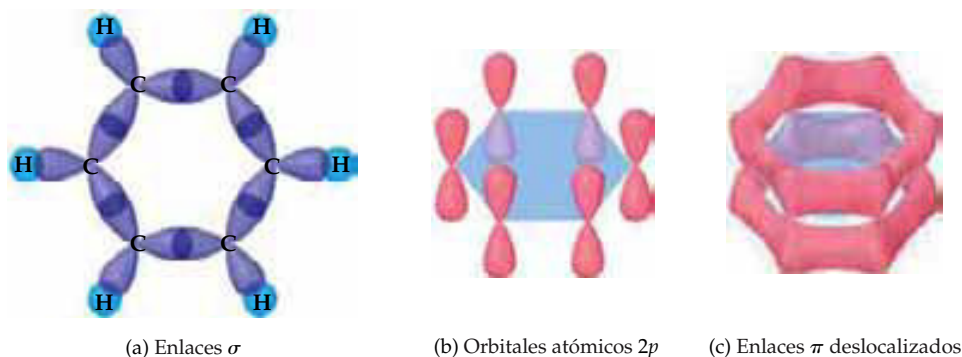
En todas las moléculas que hemos visto en este capítulo, los electrones enlazantes están *localizados*. Con esto queremos decir que los electrones  $\sigma$  y  $\pi$  están asociados por entero a los dos átomos que forman el enlace. Sin embargo, en muchas moléculas no podemos describir adecuadamente los enlaces como totalmente localizados. Esta situación se presenta sobre todo en las moléculas que tienen más de una estructura de resonancia en las que intervienen enlaces  $\pi$ .

Una molécula que no se puede describir con enlaces  $\pi$  localizados es el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), que tiene estas dos estructuras de resonancia:  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Sección 8.6)



Para describir los enlaces del benceno en términos de orbitales híbridos, primero escogemos un esquema de hibridación congruente con la geometría de la molécula. En vista de que cada carbono está rodeado por tres átomos con ángulos de  $120^\circ$ , el conjunto de híbridos apropiado es  $sp^2$ . Se forman seis enlaces  $\sigma$  C—C localizados y seis enlaces  $\sigma$  C—H localizados a partir de los orbitales híbridos  $sp^2$ , como se muestra en la figura 9.28(a) ►. Esto deja un orbital  $2p$  en cada carbono, orientado perpendicularmente al plano de la molécula. La situación es muy parecida a la que se da en el etileno, excepto que ahora tenemos seis orbitales  $2p$  de carbono dispuestos en un anillo [Figura 9.28(b)]. Cada uno de estos orbitales  $p$  aporta un electrón a los enlaces  $\pi$ .

Una representación que refleja *ambas* estructuras de resonancia tiene los seis electrones  $\pi$  distribuidos por todo el anillo, como se muestra en la figura 9.28(c). Esta figura corresponde al dibujo de “círculo en un hexágono” que solemos usar para representar el benceno. Este modelo nos lleva a la descripción de los enlaces carbono-carbono en la que todos tienen una longitud idéntica intermedia entre la de un en-



▲ **Figura 9.28** Las redes de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en el benceno,  $C_6H_6$ . (a) Todos los enlaces  $\sigma$  C—C y C—H están en el plano de la molécula y se forman con orbitales híbridos  $sp^2$  del carbono. (b) Cada átomo de carbono tiene un orbital  $2p$  no hibridado perpendicular al plano molecular. (c) Los seis orbitales  $2p$  se traslapan, formando un orbital  $\pi$  deslocalizado (es decir, que no se forma entre dos átomos específicos). Esto produce una doble nube de electrones con forma de dona encima y debajo del plano de la molécula.

lace C—C sencillo (1.54 Å) y un doble enlace C=C (1.34 Å), lo cual es congruente con la longitud observada de esos enlaces (1.40 Å).

Ya que no podemos describir los enlaces  $\pi$  del benceno en términos de enlaces de pares de electrones individuales entre átomos vecinos, decimos que los enlaces  $\pi$  están **deslocalizados** entre los seis átomos de carbono. La deslocalización de los electrones de sus enlaces  $\pi$  confiere al benceno una estabilidad especial, como veremos en la Sección 25.4. La deslocalización de los enlaces  $\pi$  también es el origen del color de muchas moléculas orgánicas. (Véase el recuadro “La química en acción” sobre colorantes orgánicos al final del capítulo.) Si el lector toma un curso de química orgánica, verá muchos ejemplos de cómo la deslocalización de los electrones influye en las propiedades de las moléculas orgánicas.

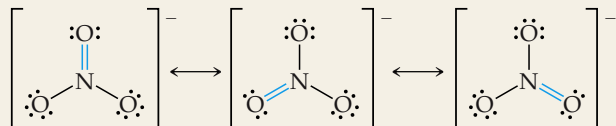
### EJERCICIO TIPO 9.7

Describe los enlaces  $\pi$  deslocalizados del ion nitrato,  $NO_3^-$ .

#### Solución

**Análisis y estrategia:** El primer paso para describir los enlaces del  $NO_3^-$  es construir las estructuras de Lewis apropiadas. Si las estructuras de resonancia implican la colocación de los dobles enlaces en diferentes lugares, es probable que el componente  $\pi$  de los dobles enlaces en realidad esté deslocalizado de la forma que sugieren las estructuras de resonancia.

**Resolución:** En la sección 8.6 vimos que el  $NO_3^-$  tiene estas tres estructuras de resonancia:



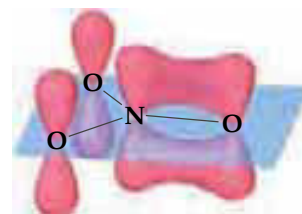
En cada una de estas estructuras, la geometría de dominios de electrones del nitrógeno es trigonal plana, lo que implica una hibridación  $sp^2$  del átomo de N. Los orbitales híbridos  $sp^2$  sirven para construir los tres enlaces  $\sigma$  N—O que están presentes en todas las estructuras de resonancia.

El orbital  $2p$  no hibridado del átomo de N puede servir para formar enlaces  $\pi$ . Para cada una de las tres estructuras de resonancia que se muestran, podemos imaginar la formación de un solo enlace  $\pi$  N—O localizado, que se forma entre el orbital  $2p$  no hibridado del N y un orbital  $2p$  de uno de los átomos de O. Sin embargo, puesto que cada una de las tres estructuras de resonancia contribuye igualmente a la estructura observada del  $NO_3^-$ , representamos los enlaces  $\pi$  como extendidos, o deslocalizados, sobre los tres enlaces N—O, como se muestra en la figura 9.29 ►.

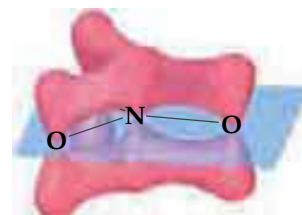
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones exhibirán enlaces deslocalizados:  $SO_3$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $H_2CO$ ,  $O_3$ ,  $NH_4^+$ ?

**Respuesta:**  $SO_3$  y  $O_3$ , porque tienen dos o más estructuras de resonancia en las que intervienen enlaces  $\pi$ .



(a)



(b)

▲ **Figura 9.29** (a) Enlace  $\pi$  N—O en una de las estructuras de resonancia del  $NO_3^-$ . (b) Deslocalización de los enlaces  $\pi$  del ion  $NO_3^-$ .

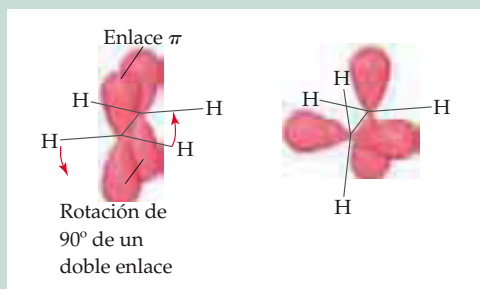


## Química y vida La química de la visión

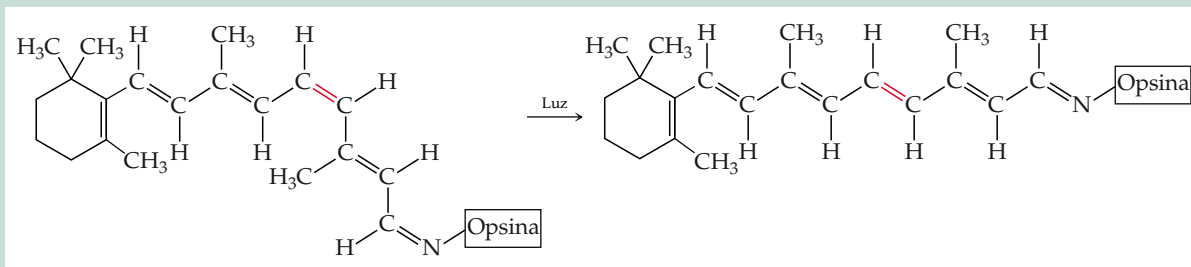
En años recientes, los científicos han comenzado a entender la compleja química de la visión. La visión principia cuando incide luz sobre la retina, la capa de células que cubre el interior del globo ocular. La retina contiene células *fotorreceptoras* llamadas bastones y conos (Figura 9.30 ▶). La retina humana contiene unos 3 millones de conos y 100 millones de bastones. Los bastones son sensibles a la luz tenue y se emplean en la visión nocturna. Los conos son sensibles a los colores. Las puntas de los bastones y los conos contienen una molécula llamada *rodopsina*, que consiste en una proteína, llamada *opsina*, unida a un pigmento de color púrpura rojizo llamado *retinal*. Los cambios estructurales alrededor de un doble enlace en la porción de retinal de la molécula disparan una serie de reacciones químicas cuyo resultado es la visión.

Los dobles enlaces entre átomos son más fuertes que los enlaces sencillos entre los mismos átomos (Tabla 8.4). Por ejemplo, un doble enlace C=C es más fuerte [ $D(\text{C}=\text{C}) = 614 \text{ kJ/mol}$ ] que un enlace sencillo C—C [ $D(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ kJ/mol}$ ], aunque no dos veces más fuerte. Lo que hemos aprendido en las últimas páginas nos permite apreciar ahora otro aspecto de los dobles enlaces: la rigidez que introducen en las moléculas.

Imagine que toma el grupo  $-\text{CH}_2$  de la molécula de etileno y lo gira respecto al otro grupo  $-\text{CH}_2$  como se muestra en la figura 9.31 ▼. Esta rotación destruye el traslape de los orbitales  $p$  y rompe el enlace  $\pi$ , proceso que requiere una energía considerable. Así, la presencia de un doble enlace restringe la rotación de los enlaces de



▲ **Figura 9.31** Rotación alrededor de un doble enlace carbono-carbono en el etileno. El traslape de los orbitales  $p$  que forman el enlace  $\pi$  se pierde en la rotación. Por esta razón, no es fácil la rotación de un doble enlace.



▲ **Figura 9.32** Cuando la rodopsina absorbe luz visible, el componente  $\pi$  del doble enlace que se muestra en rojo se rompe y permite una rotación que produce un cambio en la geometría molecular.



▲ **Figura 9.30** Micrografía electrónica de barrido coloreada que muestra los bastones (amarillo) y los conos (azul) de la retina.

una molécula. En contraste, las moléculas pueden girar casi libremente alrededor del eje de enlace de los enlaces sencillos ( $\sigma$ ) porque este movimiento no afecta el traslape de los orbitales. Esta rotación permite a las moléculas con dobles enlaces torcerse y plegarse casi como si sus átomos estuvieran unidos con goznes.

Nuestra visión depende de la rigidez de los dobles enlaces del retinal. En su forma normal, el retinal se mantiene rígido en virtud de sus dobles enlaces, como se muestra a la izquierda en la figura 9.32 ▼. La luz que entra en el ojo es absorbida por la rodopsina, y la energía se emplea en romper la porción de enlace  $\pi$  del doble enlace. A continuación, la molécula gira alrededor de este enlace, lo que altera su geometría. Luego, el retinal se separa de la opsina, lo que inicia las reacciones que producen el impulso nervioso que el cerebro interpreta como la sensación de visión. Basta con que reaccionen de este modo cinco moléculas muy cercanas entre sí para producir visión, así que sólo se necesitan cinco fotones de luz para estimular el ojo.

El retinal se revierte lentamente a su forma original y se vuelve a unir a la opsina. La lentitud de este proceso ayuda a explicar por qué una luz intensa causa ceguera temporal. La luz hace que todo el retinal se separe de la opsina, de modo que no quedan más moléculas para absorber luz.

## Conclusiones generales

Con base en los ejemplos que hemos visto, podemos sacar unas cuantas conclusiones útiles para aplicar el concepto de orbitales híbridos al estudio de las estructuras moleculares.

1. Cada par de átomos enlazados comparte uno o más pares de electrones. En todo enlace, por lo menos un par de electrones se localiza en el espacio entre los átomos y forma un enlace  $\sigma$ . El conjunto apropiado de orbitales híbridos empleados para formar los enlaces  $\sigma$  entre un átomo y sus vecinos está determinado por la geometría observada de la molécula. La correlación entre el conjunto de orbitales híbridos y la geometría en torno a un átomo se da en la tabla 9.4.
2. Los electrones de los enlaces  $\sigma$  se localizan en la región entre dos átomos enlazados y no contribuyen significativamente al enlace entre cualesquier otros dos átomos.
3. Cuando los átomos comparten más de un par de electrones, los pares adicionales están en enlaces  $\pi$ . Los centros de densidad de carga de un enlace  $\pi$  están por arriba y abajo del eje de enlace.
4. Las moléculas con dos o más estructuras de resonancia pueden tener enlaces  $\pi$  que se extienden sobre más de dos átomos enlazados. Decimos que los electrones de enlaces  $\pi$  que se extienden sobre más de dos átomos están deslocalizados.

## 9.7 Orbitales moleculares

La teoría del enlace de valencia y de los orbitales híbridos nos permite pasar directamente de las estructuras de Lewis a una racionalización de las geometrías observadas de las moléculas en términos de orbitales atómicos. Por ejemplo, podemos utilizar esta teoría para entender por qué el metano tiene la fórmula  $\text{CH}_4$ , cómo se usan los orbitales atómicos del carbono y el hidrógeno para formar enlaces de pares de electrones, y por qué la disposición de los enlaces C—H alrededor del carbono central es tetraédrica. Sin embargo, este modelo no explica todos los aspectos de los enlaces. Por ejemplo, no logra describir los estados excitados de las moléculas, lo cual debemos entender si queremos explicar cómo las moléculas absorben luz, lo que les da color.

Algunos aspectos de los enlaces se explican mejor con otro modelo llamado **teoría del orbital molecular**. En el capítulo 6 vimos que los electrones de los átomos se pueden describir con ciertas funciones de onda, que llamamos orbitales atómicos. De forma similar, la teoría del orbital molecular describe a los electrones de las moléculas empleando funciones de onda específicas llamadas **orbitales moleculares**. Los químicos usan la abreviatura **OM** para referirse al orbital molecular.

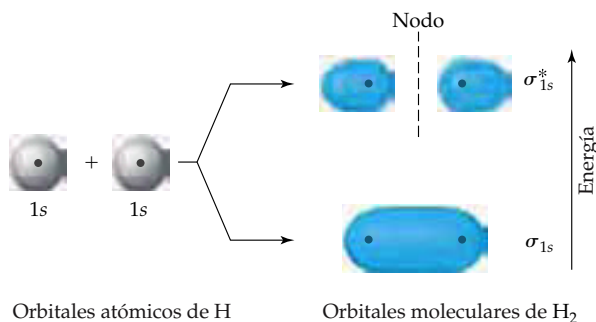
Los orbitales moleculares tienen muchas de las mismas características que los orbitales atómicos. Por ejemplo, un OM puede contener como máximo dos electrones (con espines opuestos), tiene una energía definida y su distribución de densidad electrónica se puede visualizar utilizando una representación de contorno, como hicimos cuando estudiamos los orbitales atómicos. Por otro lado, los OM están asociados a la molécula entera, no a un solo átomo.

### La molécula de hidrógeno

Para tener una idea del enfoque adoptado en la teoría del OM, partiremos de la molécula más sencilla: la del hidrógeno,  $\text{H}_2$ . Usaremos los dos orbitales atómicos  $1s$  (uno en cada átomo de H) para “construir” orbitales moleculares para la molécula de  $\text{H}_2$ . *Siempre que dos orbitales atómicos se traslapan, se forman dos orbitales moleculares*. Así, el traslape de los orbitales  $1s$  de dos átomos de hidrógeno para formar  $\text{H}_2$  produce dos OM (Figura 9.33 ►).

El OM de más baja energía del  $\text{H}_2$  concentra la densidad electrónica entre los dos núcleos de hidrógeno y se denomina **orbital molecular de enlace**. Este OM con forma de salchicha es el resultado de sumar los dos orbitales atómicos de modo que las funciones de onda de dichos orbitales se refuercen mutuamente en la región del enlace. Dado que un electrón en este OM siente una fuerte atracción por ambos núcleos, es más estable (tiene menor energía) que cuando está en el orbital  $1s$  de un átomo de

► **Figura 9.33** La combinación de dos orbitales atómicos  $1s$  de H forma dos orbitales moleculares (OM) de  $H_2$ . En el OM de enlace,  $\sigma_{1s}$ , los orbitales atómicos se combinan y dan lugar a una acumulación de la densidad electrónica entre los núcleos. En el MO de antienlace,  $\sigma_{1s}^*$ , los orbitales se separan en la región de enlace: observe que el OM  $\sigma_{1s}^*$  presenta un nodo entre los dos núcleos.



hidrógeno aislado. Al concentrar la densidad electrónica entre los núcleos, el OM de enlace mantiene unidos los átomos en un enlace covalente.

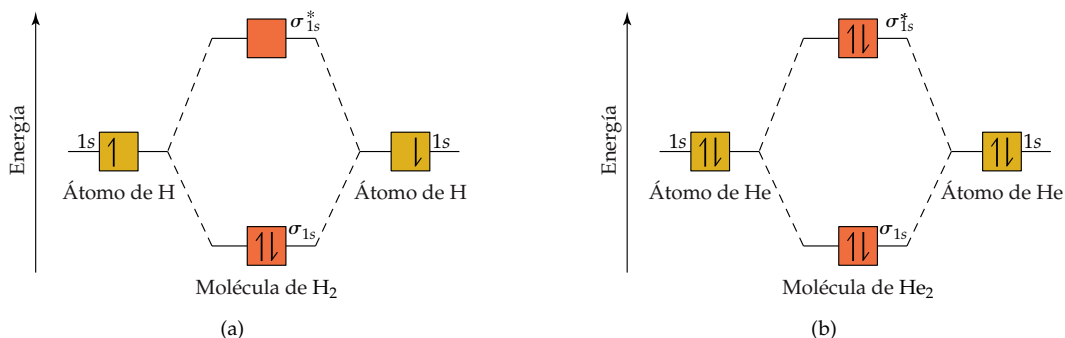
El OM de más alta energía de la figura 9.33 tiene muy poca densidad electrónica entre los núcleos y se denomina **orbital molecular de antienlace**. En lugar de reforzarse mutuamente en la región entre los núcleos, los orbitales atómicos se cancelan mutuamente en esta región, y la mayor densidad electrónica está en los lados opuestos de los núcleos. Así, este OM excluye a los electrones de la región precisa en la que se debe formar un enlace. Un electrón que está en este OM presenta, de hecho, una repulsión respecto a la región del enlace y, por tanto, es menos estable (tiene mayor energía) que cuando está en el orbital  $1s$  de un átomo de hidrógeno.

La densidad electrónica en los orbitales moleculares tanto de enlace como de antienlace del  $H_2$  se centra en el eje internuclear, una línea imaginaria que pasa a través de los dos núcleos. Los OM de este tipo se denominan **orbitales moleculares sigma** ( $\sigma$ ). El orbital molecular sigma de enlace del  $H_2$  se denota con  $\sigma_{1s}$ , y el subíndice indica que el OM se formó a partir de dos orbitales  $1s$ . El orbital molecular sigma de antienlace del  $H_2$  se designa con  $\sigma_{1s}^*$  (léase “sigma asterisco uno ese”); el asterisco denota que el OM es de antienlace.

La interacción entre dos orbitales atómicos  $1s$  y los orbitales moleculares resultantes se puede representar mediante un **diagrama de niveles de energía** (también llamado **diagrama de orbitales moleculares**) como los de la figura 9.34 ▼. Tales diagramas presentan los orbitales atómicos que interactúan en las columnas de la izquierda y de la derecha, y los OM, en la columna de en medio. Adviértase que el orbital molecular de enlace,  $\sigma_{1s}$ , tiene una energía más baja que la de los orbitales atómicos  $1s$ , en tanto que el orbital de antienlace,  $\sigma_{1s}^*$ , tiene una energía más alta que la de los orbitales  $1s$ . Al igual que los orbitales atómicos, cada OM puede dar cabida a dos electrones con sus espines apareados (principio de exclusión de Pauli). (Sección 6.7)

El diagrama de orbitales moleculares de la molécula de  $H_2$  se muestra en la figura 9.34(a). Cada átomo de H tiene un electrón, de modo que hay dos electrones en el  $H_2$ . Estos dos electrones ocupan el OM de enlace ( $\sigma_{1s}$ ), de más baja energía, con sus espines apareados. Los electrones que ocupan un orbital molecular de enlace se llaman *electrones de enlace*. Puesto que el orbital  $\sigma_{1s}$  tiene más baja energía que los orbitales  $1s$  aislados, la molécula de  $H_2$  es más estable que los dos átomos de H separados.

▼ **Figura 9.34** Diagrama de niveles de energía para (a) la molécula de  $H_2$  y (b) la molécula hipotética de  $He_2$ .



En contraste, la hipotética molécula de  $\text{He}_2$  requiere que cuatro electrones llenen sus OM, como en la figura 9.34(b). Dado que sólo es posible colocar dos electrones en el orbital  $\sigma_{1s}$ , los otros dos deberán colocarse en el orbital  $\sigma_{1s}^*$ . La reducción de energía por los dos electrones que están en el OM de enlace se contrarresta por el aumento de energía que representan los dos electrones que están en el OM de antienlace.\* Por tanto,  $\text{He}_2$  no es una molécula estable. La teoría de orbitales moleculares predice correctamente que el hidrógeno forma moléculas diatómicas pero el helio no.

### Orden de enlace

En la teoría del orbital molecular, la estabilidad de un enlace covalente está relacionada con su **orden de enlace**, que se define como sigue:

Orden de enlace =  $\frac{1}{2}$ (núm. de electrones de enlace – núm. de electrones de antienlace)

Es decir, el orden del enlace es la mitad de la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace. Dividimos entre dos la diferencia porque se considera que los enlaces están formados por pares de electrones. *Un orden de enlace de 1 representa un enlace sencillo, un orden de enlace de 2 representa un doble enlace y un orden de enlace de 3 representa un triple enlace.* Puesto que la teoría del OM también trata moléculas con un número impar de electrones, son posibles órdenes de enlace de 1/2, 3/2 o 5/2.

El  $\text{H}_2$  tiene dos electrones de enlace y ninguno de antienlace [Figura 9.34(a)], así que tiene orden de enlace de 1. El  $\text{He}_2$  tiene dos electrones de enlace y dos de antienlace [Figura 9.34(b)], así que el orden de enlace es 0. Un orden de enlace de 0 implica que no existe el enlace.

#### EJERCICIO TIPO 9.8

Determine el orden de enlace del ion  $\text{He}_2^+$ . ¿Cabe esperar que este ion sea estable en comparación con el átomo de He separado y el ion  $\text{He}^+$ ?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para determinar el orden de enlace, debemos determinar el número de electrones de la molécula y la forma en que esos electrones ocupan los OM disponibles. Los electrones de valencia del He están en el orbital 1s. Por tanto, los orbitales 1s se combinan para dar un diagrama de OM parecido al del  $\text{H}_2$ .

**Resolución:** El diagrama de niveles de energía para el ion  $\text{He}_2^+$  se muestra en la figura 9.35 ▼. Este ion tiene un total de tres electrones. Dos se colocan en el orbital de enlace, y el tercero, en el orbital de antienlace. Por tanto, el orden de enlace es:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$$

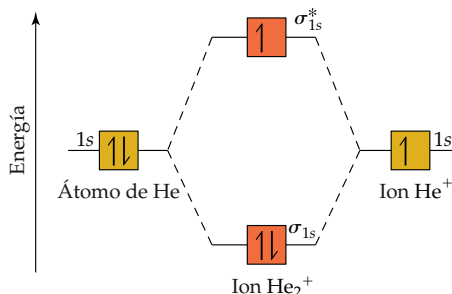
Dado que el orden de enlace es mayor que 0, se predice que el ion molecular  $\text{He}_2^+$  es estable con relación al He y  $\text{He}^+$  separados. La formación de  $\text{He}_2^+$  en la fase gaseosa se ha demostrado en experimentos de laboratorio.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Determine el orden de enlace del ion  $\text{H}_2^-$ .

**Respuesta:**  $\frac{1}{2}$

\* De hecho, los OM de antienlace son poco favorecidos y los orbitales de enlace son favorables. Así, siempre que hay un número igual de electrones en los orbitales de enlace y de antienlace, la energía de la molécula es un poco más alta que la de los átomos aislados, y no se forma el enlace.



◀ **Figura 9.35** Diagrama de niveles de energía para el ion  $\text{He}_2^+$ .



## 9.8 Moléculas diatómicas del segundo periodo

Así como tratamos el enlace de  $H_2$  utilizando la teoría del orbital molecular, podemos considerar la descripción de OM de otras moléculas diatómicas. En un principio, limitaremos nuestras explicaciones a las moléculas diatómicas *homonucleares* (las formadas por dos átomos idénticos) de elementos de la segunda hilera de la tabla periódica. Como veremos, el procedimiento para determinar la distribución de los electrones en estas moléculas es muy parecido al que usamos para el  $H_2$ .

Los átomos del segundo periodo tienen orbitales de valencia  $2s$  y  $2p$ , y necesitamos considerar cómo interactúan para formar orbitales moleculares. Las reglas que siguen resumen algunos de los principios que rigen la formación de orbitales moleculares y la manera como se colocan en ellos los electrones:

1. El número de OM formados es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Los orbitales atómicos se combinan de manera más eficaz con otros orbitales atómicos de energía similar.
3. La eficacia con que se combinan dos orbitales atómicos es proporcional a su traslape mutuo; es decir, al aumentar el traslape, baja la energía del OM de enlace y sube la energía del OM de antienlace.
4. Cada OM puede dar cabida a cuando más dos electrones, con sus espines apareados (principio de exclusión de Pauli).
5. Cuando hay orbitales moleculares con la misma energía, un electrón entra en cada orbital (con el mismo espín) antes de que ocurra el apareamiento de espines (regla de Hund).

### Orbitales moleculares para $Li_2$ y $Be_2$

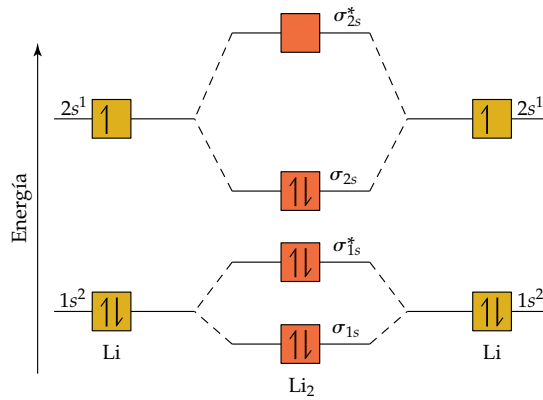
El litio, el primer elemento del segundo periodo, tiene una configuración electrónica  $1s^2 2s^1$ . Cuando el litio metálico se calienta por encima de su punto de ebullición ( $1342^\circ C$ ), se encuentran moléculas de  $Li_2$  en la fase de vapor. La estructura de Lewis para  $Li_2$  indica un enlace  $Li-Li$  sencillo. Ahora usaremos orbitales moleculares para describir los enlaces de  $Li_2$ .

Dada la gran diferencia de energía entre los orbitales  $1s$  y  $2s$  del Li, podemos suponer que el orbital  $1s$  de un átomo de Li sólo interactúa con el orbital  $1s$  del otro átomo (regla 2). Asimismo, los orbitales  $2s$  interactúan sólo entre sí. El diagrama de niveles de energía resultante se muestra en la figura 9.36 ►. Adviértase que la combinación de cuatro orbitales atómicos produce cuatro orbitales moleculares (regla 1).

Los orbitales  $1s$  del Li se combinan para formar orbitales moleculares  $\sigma_{1s}$  de enlace y  $\sigma_{1s}^*$  de antienlace, como hicieron en el  $H_2$ . Los orbitales  $2s$  interactúan de la misma forma, y producen orbitales moleculares de enlace ( $\sigma_{2s}$ ) y de antienlace  $\sigma_{2s}^*$ . Como los orbitales  $2s$  del Li se extienden más lejos del núcleo que los  $1s$ , se traslapan de forma más eficaz. En consecuencia, la separación de energía entre los orbitales  $\sigma_{2s}$  y  $\sigma_{2s}^*$  es mayor que para los OM en  $1s$ . Sin embargo, la energía de los orbitales  $1s$  del Li es tan baja, en comparación de la de los orbitales  $2s$ , que incluso el OM de antienlace  $\sigma_{1s}^*$  tiene mucha más baja energía que el OM de enlace  $\sigma_{2s}$ .

Cada átomo de Li tiene tres electrones, así que es preciso colocar seis electrones en los OM de  $Li_2$ . Como se aprecia en la figura 9.36, dichos electrones ocupan los orbitales moleculares  $\sigma_{1s}$ ,  $\sigma_{1s}^*$  y  $\sigma_{2s}$ , cada uno con dos electrones. Hay cuatro electrones en orbitales de enlace y dos en orbitales de antienlace, así que el orden de enlace es 1. La molécula tiene un enlace sencillo, lo que concuerda con la estructura de Lewis.

En vista de que los OM  $\sigma_{1s}$  y  $\sigma_{1s}^*$  del  $Li_2$  están completamente llenos, los orbitales  $1s$  casi no contribuyen al enlace. El enlace sencillo del  $Li_2$  se debe, en esencia, a la interacción de los orbitales de valencia  $2s$  de los átomos de Li. Este ejemplo ilustra la regla general de que *los electrones internos por lo regular no contribuyen significativamente a los enlaces en la formación de moléculas*. Esta regla es equivalente al uso exclusivo de los electrones de valencia al dibujar estructuras de Lewis. Por tanto, no es necesario considerar más los orbitales  $1s$  al estudiar las otras moléculas diatómicas de la segunda hilera.

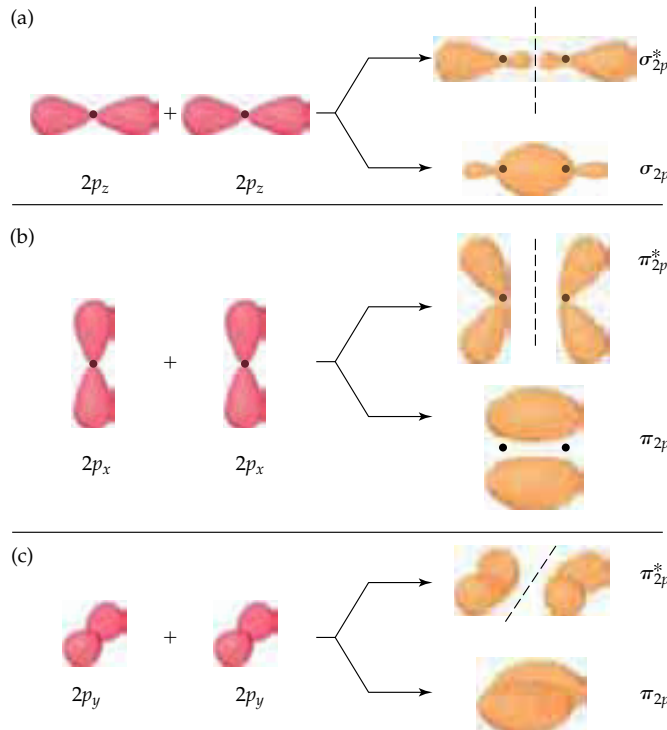


◀ **Figura 9.36** Diagrama de niveles de energía para la molécula de  $\text{Li}_2$ .

La descripción de orbitales moleculares del  $\text{Be}_2$  se puede obtener fácilmente a partir del diagrama de niveles de energía del  $\text{Li}_2$ . Cada átomo de Be tiene cuatro electrones ( $1s^2 2s^2$ ), así que es preciso colocar ocho electrones en orbitales moleculares. Por tanto, llenamos por completo los orbitales moleculares  $\sigma_{1s}$ ,  $\sigma_{1s}^*$ ,  $\sigma_{2s}$  y  $\sigma_{2s}^*$ . Tenemos un número igual de electrones de enlace y de antienlace, así que el orden de enlace es cero. En congruencia con este análisis,  $\text{Be}_2$  no existe.

### Orbitales moleculares de orbitales atómicos 2p

Antes de poder considerar el resto de las moléculas del segundo periodo, debemos examinar los orbitales moleculares que resultan de combinar orbitales atómicos  $2p$ . La interacción entre orbitales  $p$  se muestra en la figura 9.37 ▼, donde hemos escogido arbitrariamente el eje internuclear como eje  $z$ . Los orbitales  $2p_z$  se “topan de frente”.



◀ **Figura 9.37** Representaciones de contorno de los orbitales moleculares formados por los orbitales  $2p$  de dos átomos. Cada vez que combinamos dos orbitales atómicos, obtenemos dos OM: uno de enlace y uno de antienlace. En (a) los orbitales  $p$  se traslapan “de frente” para formar orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\sigma^*$ . En (b) y (c), se traslapan “de lado” para formar orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$ .

Tal como hicimos con los orbitales  $s$ , podemos combinar los orbitales  $2p_z$  de dos formas. Una combinación concentra la densidad electrónica entre los núcleos y por tanto es un OM de enlace. La otra combinación excluye la densidad electrónica de la región de enlace; es un OM de antienlace. En cada uno de estos OM, la densidad electrónica queda sobre la línea que pasa por los núcleos; por tanto, se trata de orbitales moleculares  $\sigma$ :  $\sigma_{2p}$  y  $\sigma_{2p}^*$ .

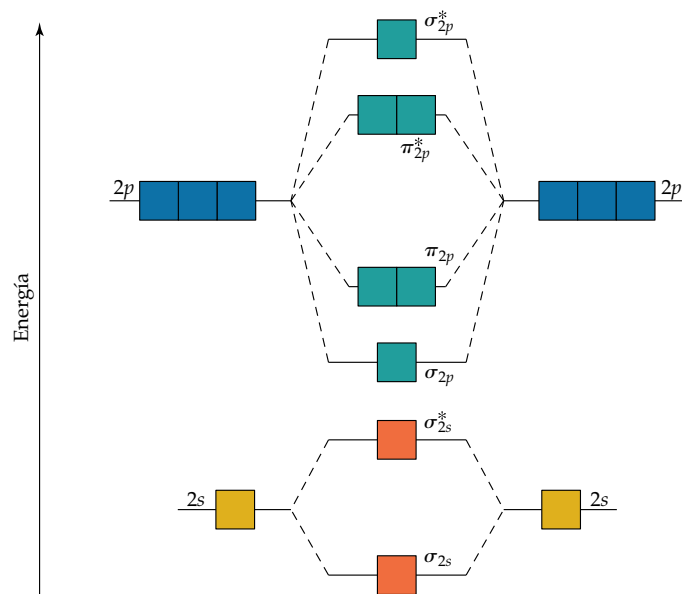
Los otros orbitales  $2p$  se traslapan de lado y por tanto concentran la densidad electrónica en lados opuestos del eje internuclear. Los OM de este tipo se denominan **orbitales moleculares pi ( $\pi$ )**. Obtenemos un OM  $\pi$  de enlace combinando los orbitales atómicos  $2p_x$  y obtenemos otro combinando los orbitales atómicos  $2p_y$ . Estos dos orbitales moleculares  $\pi_{2p}$  tienen la misma energía; son degenerados. Del mismo modo, obtenemos dos OM de antienlace degenerados  $\pi_{2p}^*$ .

Los orbitales  $2p_z$  de dos átomos apuntan directamente uno al otro; por tanto, el traslape de dos orbitales  $2p_z$  es mayor que el de dos orbitales  $2p_x$  o  $2p_y$ . Entonces, por la regla 3, esperamos que el OM  $\sigma_{2p}$  tenga menor energía (sea más estable) que los OM  $\pi_{2p}$ . De forma análoga, el OM  $\sigma_{2p}^*$  deberá tener mayor energía (ser menos estable) que los OM  $\sigma_{2p}^*$ .

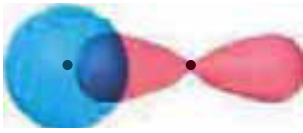
### Configuraciones electrónicas desde $B_2$ hasta $Ne_2$

Hasta aquí hemos considerado de forma independiente los OM que se crean a partir de orbitales  $s$  (Figura 9.33) y de orbitales  $p$  (Figura 9.37). Podemos combinar estos resultados para construir un diagrama de niveles de energía (Figura 9.38 ▼) para las moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del boro al neón, todos los cuales tienen orbitales atómicos de valencia  $2s$  y  $2p$ . Destacan varias características del diagrama:

1. Los orbitales atómicos  $2s$  tienen más baja energía que los  $2p$ .  $\infty$  (Sección 6.7) Por consiguiente, ambos orbitales moleculares que se crean a partir de los orbitales  $2s$ , los  $\sigma_{2s}$  de enlace y los  $\sigma_{2s}^*$  de antienlace, tienen menor energía que el OM de más baja energía que se deriva de los orbitales atómicos  $2p$ .



▲ **Figura 9.38** Diagrama de niveles de energía para los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo. El diagrama supone que no hay interacción entre los orbitales atómicos  $2s$  de un átomo y los orbitales atómicos  $2p$  del otro átomo. Los experimentos demuestran que sólo es válido para  $O_2$ ,  $F_2$  y  $Ne_2$ .

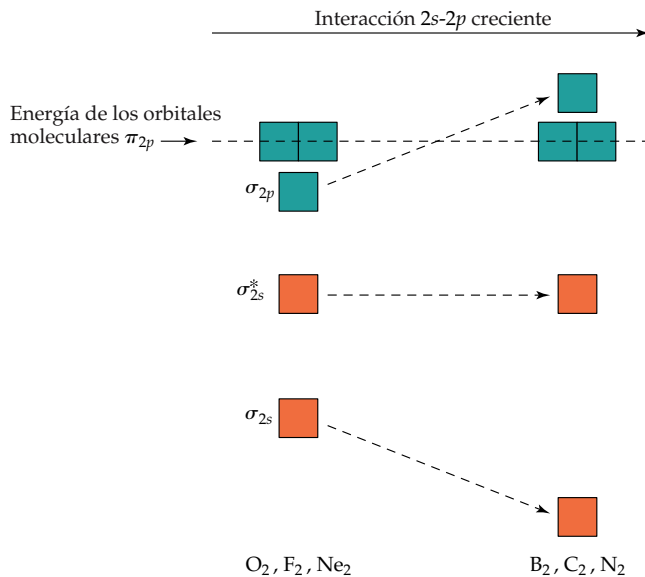


◀ **Figura 9.39** Traslape entre un orbital  $2s$  de un átomo de una molécula diatómica y el orbital  $2p_z$  del otro átomo. Estas interacciones  $2s-2p$  pueden alterar el ordenamiento energético de los OM de la molécula.

- El traslape de los dos orbitales  $2p_z$  es mayor que el de los dos orbitales  $2p_x$  o  $2p_y$ . En consecuencia, el OM de enlace  $\sigma_{2p}$  tiene menor energía que los OM  $\pi_{2p}$ , y el OM de antienlace  $\sigma_{2p}^*$  tiene mayor energía que los OM  $\pi_{2p}^*$ .
- Tanto los OM  $\pi_{2p}$  como los  $\pi_{2p}^*$  son *doblemente degenerados*; es decir, hay dos orbitales moleculares degenerados de cada tipo.

Antes de poder agregar electrones al diagrama de niveles de energía de la figura 9.38, hay un efecto más que debemos considerar. Hemos construido el diagrama suponiendo que no hay interacción entre los orbitales  $2s$  de un átomo y los  $2p$  del otro. De hecho, tales interacciones pueden ocurrir y ocurren. La figura 9.39 ▲ muestra el traslape de un orbital  $2s$  de uno de los átomos y un orbital  $2p_z$  del otro. Estas interacciones afectan las energías de los orbitales moleculares  $\sigma_{2s}$  y  $\sigma_{2p}$ , separándolas: la del  $\sigma_{2s}$  baja y la del  $\sigma_{2p}$  sube (Figura 9.40 ▼). Estas interacciones  $2s-2p$  son lo bastante fuertes como para que se altere el ordenamiento energético de los OM: *En el caso de  $B_2$ ,  $C_2$  y  $N_2$ , el OM  $\sigma_{2p}$  tiene mayor energía que los OM  $\pi_{2p}$ . En el caso de  $O_2$ ,  $F_2$  y  $Ne_2$ , el OM  $\sigma_{2p}$  tiene menor energía que los OM  $\pi_{2p}$ .*

Dado el ordenamiento energético de los OM, no es difícil determinar las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas del segundo periodo, del  $B_2$  al  $Ne_2$ . Por ejemplo, un átomo de boro tiene tres electrones de valencia. (Recuerde que no necesitamos tomar en cuenta los electrones  $1s$  internos.) Así, en el caso de  $B_2$ , deberemos colocar seis electrones en orbitales moleculares. Cuatro de estos electrones



▲ **Figura 9.40** Cuando los orbitales  $2s$  y  $2p$  interactúan, la energía del OM  $\sigma_{2s}$  baja y la del OM  $\sigma_{2p}$  aumenta. En el caso de  $O_2$ ,  $F_2$  y  $Ne_2$ , la interacción es pequeña, y el OM  $\sigma_{2p}$  se mantiene por debajo de los OM  $\pi_{2p}$ , como en la Figura 9.38. En el caso de  $B_2$ ,  $C_2$  y  $N_2$ , la interacción  $2s-2p$  es lo bastante grande como para que la energía del OM  $\sigma_{2p}$  rebase la de los OM  $\pi_{2p}$ , como se muestra a la derecha.

	Interacción 2s-2p grande			Interacción 2s-2p pequeña		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$						
$\pi_{2p}^*$						
$\sigma_{2p}$						
$\pi_{2p}$						
$\sigma_{2s}^*$						
$\sigma_{2s}$						
Orden de enlace	1	2	3	2	1	0
Entalpía de enlace (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Longitud de enlace (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Comportamiento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

▲ **Figura 9.41** Configuraciones electrónicas de orbitales moleculares y algunos datos experimentales para varias moléculas diatómicas del segundo periodo.

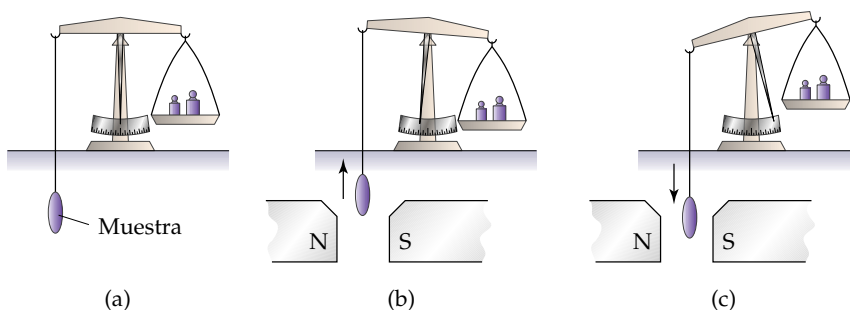
llenen totalmente los OM  $\sigma_{2s}$  y  $\sigma_{2s}^*$ , así que no hay enlace neto. Los últimos dos electrones se colocan en los OM de enlace  $\pi_{2p}$ ; se pone un electrón en cada OM  $\pi_{2p}$  con el mismo espín. Por tanto, B<sub>2</sub> tiene un orden de enlace de 1. Cada vez que nos movemos a la derecha en el segundo periodo, hay que colocar dos electrones más en el diagrama. Por ejemplo, al pasar a C<sub>2</sub>, tenemos dos electrones más que en B<sub>2</sub>, y estos electrones se colocan también en los OM  $\pi_{2p}$ , que se llenan por completo. Las configuraciones electrónicas y órdenes de enlace para las moléculas diatómicas del B<sub>2</sub> al Ne<sub>2</sub> se dan en la figura 9.41 ▲.

### Configuraciones electrónicas y propiedades moleculares

El comportamiento de una sustancia en un campo magnético nos da una buena idea de la disposición de sus electrones. Las moléculas con uno o más electrones no apareados son atraídas hacia un campo magnético. Cuantos más electrones no apareados tenga una especie, mayor será la fuerza de atracción. Este tipo de comportamiento magnético se denomina **paramagnetismo**.

Las sustancias con electrones no apareados son repelidas débilmente del campo magnético. Esta propiedad se llama **diamagnetismo**. El diamagnetismo es un efecto mucho más débil que el paramagnetismo. Un método sencillo para medir las propiedades magnéticas de una sustancia, que se ilustra en la figura 9.42, implica pesar la sustancia en presencia y ausencia de un campo magnético. Si la sustancia es

► **Figura 9.42** Experimento para determinar las propiedades magnéticas de una muestra. (a) Primero se pesa la muestra en ausencia de un campo magnético. (b) Cuando se aplica un campo, una muestra diamagnética tiende a salirse del campo y aparenta tener menor masa. (c) Una muestra paramagnética es atraída hacia el campo y aparenta tener mayor masa. El paramagnetismo tiene un efecto mucho más intenso que el diamagnetismo.



paramagnética, parecerá pesar más en el campo magnético; si es diamagnética, parecerá pesar menos. Los comportamientos magnéticos que se observan en las moléculas diatómicas de los elementos del segundo periodo concuerdan con las configuraciones electrónicas que se muestran en la figura 9.41.

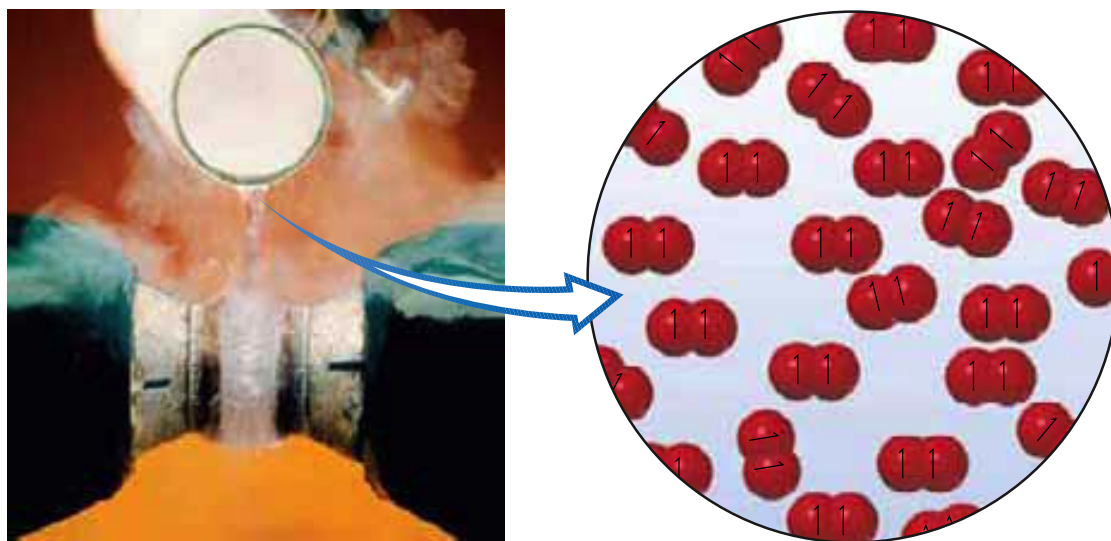
Las configuraciones electrónicas también pueden relacionarse con las longitudes de enlace y las entalpías de enlace de las moléculas.  $\infty$  (Sección 8.8) Al aumentar el orden de enlace, las longitudes de enlace disminuyen y las entalpías de enlace aumentan. El  $N_2$ , por ejemplo, cuyo orden de enlace es 3, tiene una longitud de enlace corta y una entalpía de enlace grande. La molécula de  $N_2$  no reacciona fácilmente con otras sustancias para formar compuestos de nitrógeno. El alto orden de enlace de la molécula ayuda a explicar su excepcional estabilidad. Cabe señalar, empero, que moléculas con el mismo orden de enlace *no* tienen las mismas distancias de enlace ni las mismas entalpías de enlace. El orden de enlace es sólo uno de los factores que influyen en estas propiedades. Otros factores son las cargas nucleares y el grado de traslape de los orbitales.

Los enlaces de la molécula de oxígeno,  $O_2$ , son especialmente interesantes. La estructura de Lewis indica un doble enlace y un apareamiento total de los electrones:



La corta longitud de enlace  $O-O$  (1.21 Å) y la entalpía de enlace relativamente alta (495 kJ/mol) concuerdan con la presencia de un doble enlace. Sin embargo, vemos que la molécula contiene dos electrones no apareados. El paramagnetismo del  $O_2$  se demuestra en la figura 9.43 ▼. Aunque la estructura de Lewis no explica el paramagnetismo del  $O_2$ , la teoría de orbitales moleculares predice correctamente que hay dos electrones no apareados en el orbital  $\pi_{2p}^*$  de la molécula (Figura 9.41). La descripción de OM también indica correctamente un orden de enlace de 2.

Al pasar del  $O_2$  al  $F_2$  agregamos dos electrones más, con lo que se llenan por completo los OM  $\pi_{2p}^*$ . Por tanto, cabe esperar que el  $F_2$  sea diamagnético y tenga un enlace sencillo  $F-F$ , en concordancia con su estructura de Lewis. Por último, la adición de dos electrones más, para formar el  $Ne_2$ , hace que se llenen todos los OM de enlace y de antienlace; por tanto, el orden de enlace del  $Ne_2$  es de cero, y luego no existe la molécula.



▲ **Figura 9.43** Se vierte  $O_2$  líquido entre los polos de un imán. El  $O_2$  es paramagnético porque cada molécula de  $O_2$  contiene dos electrones no apareados; por tanto, es atraído hacia el campo magnético y forma un puente entre los polos magnéticos.

**EJERCICIO TIPO 9.9**

Prediga las siguientes propiedades del  $O_2^+$ : (a) número de electrones no apareados; (b) orden de enlace; (c) entalpía de enlace y longitud de enlace.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Para determinar las propiedades solicitadas, debemos averiguar el número de electrones que  $O_2^+$  tiene y luego dibujar el diagrama de energía de OM. Los electrones no apareados son los que no tienen un "compañero" de espín opuesto. El orden de enlace es la mitad de la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace. Después de calcular el orden del enlace, podremos compararlo con moléculas similares de la figura 9.41 para estimar la entalpía de enlace y la longitud del enlace.

**Resolución:** (a) El ion  $O_2^+$  tiene 11 electrones de valencia, uno menos que el  $O_2$ . El electrón que se le quita al  $O_2$  para formar  $O_2^+$  es uno de los dos electrones  $\pi^*$  no apareados (véase la figura 9.41). Por tanto, el  $O_2^+$  sólo tiene un electrón no apareado.

(b) La molécula tiene ocho electrones de enlace (el mismo número que el  $O_2$ ) y tres de antienlace (uno menos que el  $O_2$ ); por tanto, su orden de enlace es

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$$

(c) El orden de enlace del  $O_2^+$  está entre el del  $O_2$  (orden de enlace 2) y el del  $N_2$  (orden de enlace 3); por consiguiente, la entalpía de enlace y la longitud de enlace deberán ser intermedios entre los valores para el  $O_2$  y el  $N_2$ , aproximadamente 720 kJ/mol y 1.15 Å, respectivamente. La entalpía de enlace y la longitud de enlace del ion observadas son de 625 kJ/mol y 1.123 Å, respectivamente.

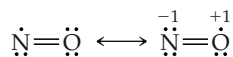
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Prediga las propiedades magnéticas y el orden de enlace de (a) el ion peróxido,  $O_2^{2-}$ ; (b) el ion acetiluro,  $C_2^{2-}$ .

**Respuestas:** (a) diamagnético, 1;  
(b) diamagnético, 3

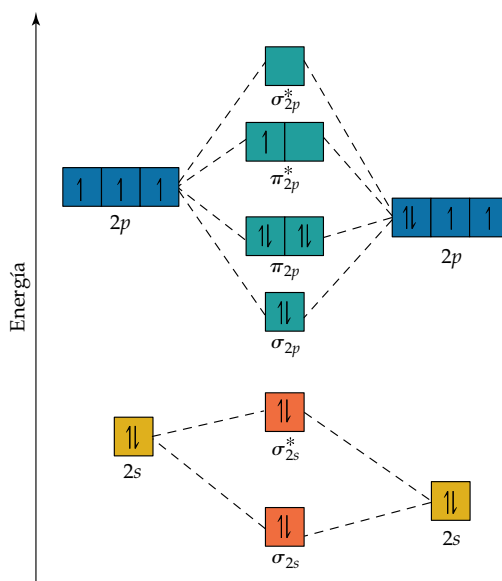
**Moléculas diatómicas heteronucleares**

La molécula de NO es una molécula diatómica heteronuclear, es decir, que contiene dos elementos distintos. Se ha comprobado que controla varias funciones importantes en el organismo. Por ejemplo, sirve para relajar los músculos, matar las células invasoras y reforzar la memoria. Antes de 1987, nadie sospechaba que desempeñara un papel tan importante en el metabolismo humano porque el NO tiene un número impar de electrones y es muy reactivo. La molécula tiene 11 electrones de valencia, y es posible dibujar dos estructuras de Lewis. La que tiene cargas formales más bajas coloca el electrón impar en el átomo de N:



Ambas estructuras indican la presencia de un doble enlace, pero la longitud experimental de enlace (1.15 Å) sugiere un orden de enlace más alto.  $\infty$  (Tabla 8.5) ¿Cómo tratamos al NO empleando el modelo de orbitales moleculares?

Si los átomos de una molécula diatómica heteronuclear no difieren demasiado en sus electronegatividades, la descripción de sus OM se parecerá a la de las moléculas diatómicas homonucleares. El diagrama de OM del NO se muestra en la figura 9.44  $\blacktriangleright$ . Los orbitales atómicos del átomo de O, más electronegativo, tienen una energía un poco más baja que los del N. No obstante, el diagrama de niveles de energía del OM se parece mucho al de una molécula diatómica homonuclear. Hay 8 electrones de enlace y 3 de antienlace, lo que da un orden de enlace de  $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$ , esto concuerda mejor que las estructuras de Lewis con lo observado experimentalmente.



◀ **Figura 9.44** El diagrama de energía de OM para NO.

Átomo de N   Molécula de NO   Átomo de O



### La química en acción   Colorantes orgánicos

La química del color ha fascinado a la humanidad desde los tiempos antiguos. Los colores brillantes que nos rodean —los de nuestra ropa, las fotografías de este libro, los alimentos que comemos— se deben a la absorción selectiva de la luz por parte de las sustancias químicas. La luz excita los electrones de las moléculas. Desde la perspectiva de los orbitales moleculares, podemos imaginar que la luz excita un electrón de un OM lleno y lo hace pasar a uno vacío que tiene mayor energía. Puesto que los OM tienen energías definidas, sólo luz con las longitudes de onda correctas pueden excitar a los electrones. La situación es análoga a la de los espectros de líneas atómicas. ∞ (Sección 6.3) Si la longitud de onda apropiada para excitar los electrones está en la porción visible del espectro electromagnético, la sustancia se verá colorida: ciertas longitudes de la luz blanca se absorben, pero otras no. Una luz de semáforo en alto se ve roja porque sólo la luz roja se transmite a través del cristal teñido; las demás longitudes de onda de la luz visible son absorbidas por él.

Al emplear la teoría del orbital molecular para analizar la absorción de luz por parte de las moléculas nos podemos concentrar en dos OM en particular. El *orbital molecular ocupado más alto* (HOMO, por sus siglas en inglés) es el OM con mayor energía que tiene electrones. El *orbital molecular desocupado más bajo* (LUMO, por sus siglas en inglés) es el OM de más baja energía que no contiene electrones. En el  $N_2$ , por ejemplo, el HOMO es el OM  $\pi_{2p}$ , y el LUMO es el OM  $\pi^*_{2p}$  (Figura 9.41). La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO —llamada separación HOMO-LUMO— se relaciona con la energía mínima requerida para excitar un electrón de la molécula. Las sustancias incoloras o blancas por lo regular tienen una separación

HOMO–LUMO tan grande que la luz visible no tiene la energía suficiente para excitar un electrón y hacerlo pasar al nivel más alto. La energía mínima requerida para excitar un electrón del  $N_2$  corresponde a luz con una longitud de onda menor que 200 nm, la cual está en la parte ultravioleta del espectro (Figura 6.4). Por consiguiente, el  $N_2$  no puede absorber luz visible y es incoloro.

Muchos colores intensos se deben a los *colorantes orgánicos*, moléculas orgánicas que absorben considerablemente las longitudes de onda seleccionadas de la luz visible. Los colorantes orgánicos con los que estamos más familiarizados son las sustancias que se usan para teñir las telas de colores vibrantes. También se usan en la película fotográfica a color y en nuevas aplicaciones de alta tecnología como los discos compactos grabables llamados CD-R (Figura 9.45 ▶). En un CD-R, una delgada capa de un colorante orgánico transparente está aprisionada entre una superficie reflejante y una capa rígida de un polímero transparente. Los datos se “quemán” en el CD-R con un láser. Cuando el láser incide en el colorante, las moléculas de éste absorben la luz, cambian su estructura y se vuelven opacas. La producción selectiva de estas manchas opacas en el CD-R permite almacenar datos en forma binaria (“transparente” u “opaco”). Dado que la estructura del colorante se altera irreversiblemente durante la escritura de datos, sólo es posible grabar datos una vez en cualquier parte dada del disco.

Los tintes orgánicos contienen electrones  $\pi$  deslocalizados. Las moléculas contienen átomos con hibridación  $sp^2$  en su mayoría, como los átomos de carbono del benceno (Figura 9.28). Esto deja un

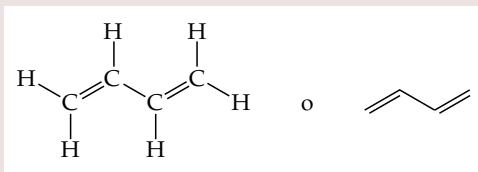
(continúa en la página siguiente)



► **Figura 9.45** Los colorantes orgánicos tienen una variedad de aplicaciones útiles, desde la producción de telas coloradas (izq.) hasta la producción de discos compactos grabados con rayos láser para el almacenaje de información en computadoras (der.).



orbital  $p$  no hibridado en cada átomo para formar enlaces  $\pi$  con los átomos vecinos. Los orbitales  $p$  están dispuestos de tal modo que los electrones se pueden deslocalizar por toda la molécula; decimos que los enlaces  $\pi$  son *conjugados*. La separación HOMO–LUMO en tales moléculas se reduce al aumentar el número de dobles enlaces conjugados. El butadieno ( $C_4H_6$ ), por ejemplo, tiene enlaces carbono-carbono dobles y sencillos alternados:

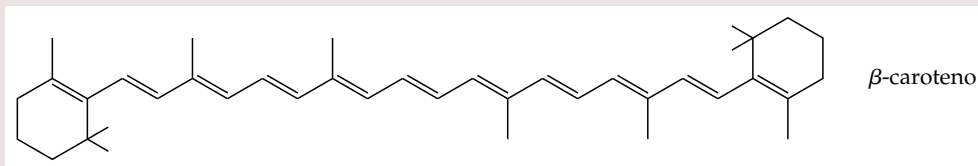


La representación de la derecha es la notación abreviada que los químicos utilizan para las moléculas orgánicas. Hay carbonos implícitos en los extremos de los tres segmentos rectos, y hay suficientes hidrógenos para tener un total de cuatro enlaces en cada carbono. El butadieno es plano, así que los orbitales  $p$  no hibridados de

los carbonos apuntan en la misma dirección. Los electrones  $\pi$  están deslocalizados entre los cuatro átomos de carbono, y decimos que los dobles enlaces son *conjugados*.

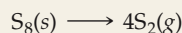
Como el butadieno sólo tiene dos dobles enlaces conjugados, todavía tiene una separación HOMO-LUMO relativamente grande. El butadieno absorbe luz a 217 nm, todavía de la parte ultravioleta del espectro, así que es incoloro. Sin embargo, si seguimos agregando dobles enlaces conjugados, la separación HOMO-LUMO se reduce hasta que se absorbe luz visible. Por ejemplo, el  $\beta$ -caroteno es la principal sustancia causante del color anaranjado brillante de las zanahorias.

Dado que el  $\beta$ -caroteno contiene 11 dobles enlaces conjugados, sus electrones  $\pi$  están extensamente deslocalizados. La molécula absorbe luz con longitud de onda de 500 nm, en la parte media del espectro visible. El cuerpo humano convierte el  $\beta$ -caroteno en vitamina A, que a su vez se convierte en retinal, un componente de la *rodopsina*, la cual se encuentra en la retina del ojo. (Véase el recuadro “Química y vida” en la Sección 9.6.) La absorción de la luz visible por la rodopsina es una razón importante por la que la luz “visible” es, de hecho, visible. Por tanto, parece justificarse la máxima de que comer zanahorias es bueno para la vista.



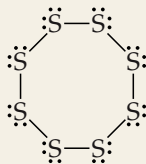
### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 9: Síntesis de conceptos

El azufre elemental es un sólido amarillo que consta de moléculas de  $S_8$ . La estructura de la molécula  $S_8$  es un anillo “ondulado” de ocho miembros (Figura 7.28). Si se calienta azufre elemental a altas temperaturas, se producen moléculas de  $S_2$  gaseoso:



(a) Con respecto a la estructura electrónica, ¿cuál elemento de la segunda fila de la tabla periódica es el más parecido al azufre? (b) Use el modelo RPECV para predecir los ángulos de enlace S—S—S en el  $S_8$  y la hibridación del S en  $S_8$ . (c) Use la teoría del OM para predecir el orden del enlace azufre-azufre en  $S_2$ . ¿Cabe esperar que la molécula sea diamagnética o paramagnética? (d) Use las entalpías promedio de enlace (Tabla 8.4) para estimar el cambio de entalpía de la reacción que acabamos de describir. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

**Solución (a)** El azufre es un elemento del grupo 6A con una configuración electrónica  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ . Cabe esperar que su mayor semejanza electrónica sea con el oxígeno (configuración electrónica  $[\text{He}]2s^22p^4$ ), que está inmediatamente arriba de él en la tabla periódica.  $\infty$  (Capítulo 7, Introducción) **(b)** La estructura de Lewis del  $\text{S}_8$  es:



Hay un enlace sencillo entre cada par de átomos de azufre y dos pares de electrones no enlazantes en cada átomo de S. Por tanto, vemos cuatro dominios de electrones en torno a cada átomo de azufre, y cabe esperar una geometría tetraédrica de dominios de electrones correspondiente a hibridación  $sp^3$ .  $\infty$  (Secciones 9.2, 9.5) Debido a los pares no enlazantes, cabe esperar que los ángulos S—S—S sean un poco menores que  $109.5^\circ$ , el ángulo tetraédrico. Experimentalmente, el ángulo S—S—S en  $\text{S}_8$  es de  $108^\circ$ , muy cercano a nuestra predicción. Resulta interesante que, si el  $\text{S}_8$  fuera un anillo plano (como un letrero de ALTO), tendría ángulos S—S—S de  $135^\circ$ . En vez de ello, el anillo de  $\text{S}_8$  se ondula para dar cabida a los ángulos más pequeños dictados por la hibridación  $sp^3$ . **(c)** Los OM de  $\text{S}_2$  son totalmente análogos a los de  $\text{O}_2$ , aunque los OM de  $\text{S}_2$  se construyen a partir de los orbitales atómicos 3s y 3p del azufre. Además,  $\text{S}_2$  tiene el mismo número de electrones de valencia que  $\text{O}_2$ . Entonces, por analogía con lo que dijimos acerca del  $\text{O}_2$ , cabría esperar que  $\text{S}_2$  tenga un orden de enlace de 2 (un doble enlace) y que sea paramagnético con dos electrones no apareados en los orbitales moleculares  $\pi_{3p}^*$  de  $\text{S}_2$ .  $\infty$  (Sección 9.8) **(d)** Estamos considerando la reacción en la que una molécula de  $\text{S}_8$  se descompone en cuatro moléculas de  $\text{S}_2$ . Por las partes (b) y (c), vemos que  $\text{S}_8$  tiene enlaces S—S sencillos y  $\text{S}_2$  tiene dobles enlaces S=S. Por tanto, en el curso de la reacción, estaremos rompiendo ocho enlaces S—S sencillos y formando cuatro dobles enlaces S=S. Podemos estimar la entalpía de la reacción utilizando la ecuación 8.12 y las entalpías promedio de enlace de la tabla 8.4:

$$\Delta H_r = 8D(\text{S—S}) - 4D(\text{S}=\text{S}) = 8(266 \text{ kJ}) - 4(418 \text{ kJ}) = +456 \text{ kJ}$$

Puesto que  $\Delta H_r > 0$ , la reacción es endotérmica.  $\infty$  (Sección 5.4) El valor positivo de  $\Delta H_r$  sugiere que se requieren altas temperaturas para que ocurra la reacción.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 9.1** La forma tridimensional y el tamaño de las moléculas están determinados por sus **ángulos de enlace** y por las longitudes de los enlaces. Las moléculas con un átomo central A rodeado por  $n$  átomos B, representadas por  $\text{AB}_n$ , adoptan varias formas geométricas distintas, dependiendo del valor de  $n$  y de los átomos específicos que intervienen. En casi todos los casos, estas geometrías están relacionadas con cinco formas básicas (lineal, pirámide trigonal, tetraédrica, bipiramidal trigonal y octaédrica).

**Sección 9.2** El modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV) racionaliza las geometrías moleculares con base en las repulsiones entre **dominios de electrones**, que son regiones en torno a un átomo central donde es probable hallar electrones. Tanto los **pares enlazantes** de electrones, que son los que intervienen en la formación de enlaces, como los **pares no enlazantes** de electrones, también llamados pares solitarios, crean dominios de electrones en torno a un átomo. Según el modelo RPECV, los dominios de electrones se orientan a modo de reducir al mínimo las repulsiones electrostáticas; es decir, permanecen lo

más separados que pueden. Los dominios de electrones de pares no enlazantes ejercen repulsiones un poco mayores que los de pares enlazantes, lo que da lugar a ciertas posiciones preferidas para los pares no enlazantes y a la desviación de los ángulos de enlace respecto a los valores ideales. Los dominios de electrones de enlaces múltiples ejercen repulsiones un poco mayores que los de enlaces sencillos. La disposición de los dominios de electrones alrededor del átomo central se denomina **geometría de dominios de electrones**; la disposición de los átomos se denomina **geometría molecular**.

**Sección 9.3** El momento dipolo de una molécula poliatómica depende de la suma vectorial de los momentos dipolares debidos a los enlaces individuales, llamados **dipolos de enlace**. Ciertas formas moleculares, como la  $\text{AB}_2$  lineal y la  $\text{AB}_3$  trigonal plana, ocasionan que los dipolos de enlace se cancelen, y dan lugar a moléculas no polares, es decir moléculas con momento dipolar cero. En otras formas, como la angular  $\text{AB}_2$  y la pirámide trigonal  $\text{AB}_3$ , los dipolos de enlace no se cancelan y la molécula es polar (es decir, tiene un momento dipolo distinto de cero).

**Sección 9.4** La **teoría del enlace de valencia** es una extensión de la notación de Lewis para los enlaces de pares de electrones. En la teoría del enlace de valencia, se forman enlaces covalentes cuando los orbitales atómicos de átomos vecinos se **traslapan**. La región de traslape es favorable para los dos electrones debido a su atracción hacia dos núcleos. Cuanto mayor es el traslape entre dos orbitales, más fuerte es el enlace que se forma.

**Sección 9.5** Para extender las propuestas de la teoría del enlace de valencia a las moléculas poliatómicas, necesitamos imaginar la mezcla de orbitales  $s$ ,  $p$ , y en ocasiones  $d$ , para formar **orbitales híbridos**. El proceso de **hibridación** da lugar a orbitales atómicos híbridos que tienen un lóbulo grande orientado a modo de traslaparse con orbitales de otro átomo para formar un enlace. Los orbitales híbridos también pueden dar cabida a pares no enlazantes. Se puede asociar una hibridación específica a cada una de las cinco geometrías comunes de dominios de electrones (lineal =  $sp$ ; trigonal plana =  $sp^2$ ; tetraédrica =  $sp^3$ ; pirámide trigonal =  $sp^3d$ ; y octaédrica =  $sp^3d^2$ ).

**Sección 9.6** Los enlaces covalentes en los que la densidad electrónica está a lo largo de la línea que conecta los átomos (el eje internuclear) se llaman **enlaces sigma** ( $\sigma$ ). También pueden formarse enlaces por el traslape lateral de orbitales  $p$ . Tales enlaces se llaman **enlaces pi** ( $\pi$ ). Un doble enlace, como el del  $C_2H_4$ , consiste en un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ ; un triple enlace, como el del  $C_2H_2$ , se compone de un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ . La formación de un enlace  $\pi$  requiere que las moléculas adopten una orientación específica; por ejemplo, los dos grupos  $CH_2$  del  $C_2H_4$  deben estar en el mismo plano. Por esta razón, la presencia de enlaces  $\pi$  hace a las moléculas más rígidas. En las moléculas que tienen enlaces múltiples y más de una estructura de resonancia, como el  $C_6H_6$ , los enlaces  $\pi$  están **deslocalizados**, es decir, los enlaces  $\pi$  se extienden sobre varios átomos.

**Sección 9.7** La **teoría del orbital molecular** es otro modelo para describir los enlaces de las moléculas. En este modelo, los electrones existen en estados de energía permitidos, llamados **orbitales moleculares** (OM). Estos orbitales se pueden extender por todos los átomos de una molécula. Al igual que los orbitales atómicos, los orbitales moleculares tiene una energía definida y pueden contener dos electrones con espín opuesto. La combinación de dos orbitales atómicos da lugar a la formación de dos OM, uno con energía más baja y otro con energía más alta, relativas a la energía de los orbitales atómicos. El OM de menor energía concentra la densidad de carga en la región entre los núcleos y se denomina **orbital molecular de enlace**.

El OM de mayor energía excluye los electrones de la región entre los núcleos y se denomina **orbital molecular de antienlace**. La ocupación de los orbitales moleculares de enlace favorece la formación de enlaces, en tanto que la ocupación de los orbitales moleculares de antienlace es desfavorable. Los OM de enlace y de antienlace formados por la combinación de orbitales  $s$  son **orbitales moleculares sigma** ( $\sigma$ ); al igual que los enlaces  $\sigma$ , están en el eje internuclear.

La combinación de orbitales atómicos y las energías relativas de los orbitales moleculares se representan mediante un **diagrama de niveles de energía** (o **de orbitales moleculares**). Si colocamos el número apropiado de electrones en los OM, podremos calcular el **orden de enlace** de un enlace, que es la mitad de la diferencia entre el número de electrones que están en OM de enlace y el número de electrones que están en OM de antienlace. Un orden de enlace de uno corresponde a un enlace sencillo, etc. Los órdenes de enlace pueden ser números fraccionarios.

**Sección 9.8** Los electrones de los orbitales internos no contribuyen a los enlaces entre los átomos, así que para describir los orbitales moleculares generalmente sólo es necesario considerar los electrones de los subniveles electrónicos más exteriores. Si queremos describir los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo, necesitamos considerar los OM que pueden formarse por la combinación de los orbitales  $p$ . Los orbitales  $p$  que apuntan directamente uno al otro pueden formar orbitales moleculares de enlace  $\sigma$  y de antienlace  $\sigma^*$ . Los orbitales  $p$  que están orientados perpendiculares al eje internuclear se combinan para formar **orbitales moleculares pi** ( $\pi$ ). En las moléculas diatómicas, los orbitales moleculares  $\pi$  se dan como pares de orbitales moleculares de enlace y antienlace degenerados (con la misma energía). Cabe esperar que el OM de enlace  $\sigma_{2p}$  tenga menor energía que los OM de enlace  $\pi_{2p}$  porque el traslape de los orbitales es mayor. Este ordenamiento se invierte en  $B_2$ ,  $C_2$  y  $N_2$  a causa de la interacción entre los orbitales atómicos  $2s$  y  $2p$ .

La descripción de orbitales moleculares de las moléculas diatómicas del segundo periodo da pie a órdenes de enlace acordes con las estructuras de Lewis de estas moléculas. Además, el modelo predice correctamente que el  $O_2$  debe exhibir **paramagnetismo**, que es la atracción hacia un campo magnético que experimenta una molécula que tiene electrones no apareados. Las moléculas en las que todos los electrones están apareados exhiben **diamagnetismo**, una débil repulsión hacia a los campos magnéticos.

## Ejercicios

### Formas moleculares, el modelo RPECV

- Las moléculas de  $BF_3$  y  $SO_3$  se describen como trigonales planas. ¿Esta información define por completo los ángulos de enlace de estas moléculas?
- Tanto el metano ( $CH_4$ ) como el ion perclorato ( $ClO_4^-$ ) se describen como tetraédricos. ¿Qué indica esto acerca de sus ángulos de enlace?
- (a) ¿Qué significa el término *dominio de electrones*? (b) Explique en qué sentido los dominios de electrones se comportan como los globos de la figura 9.5. ¿Por qué lo hacen?

- (a) ¿Cómo determinamos el número de dominios de electrones de una molécula o ion? (b) ¿Qué diferencia hay entre un *dominio enlazante de electrones* y un *dominio no enlazante de electrones*?
- Describa la geometría característica de dominios de electrones de los siguientes números de dominios de electrones alrededor de un átomo central: (a) 3; (b) 4; (c) 5; (d) 6.
- Indique el número de dominios de electrones que hay alrededor de un átomo central dados los siguientes ángulos entre ellos: (a)  $120^\circ$ ; (b)  $180^\circ$ ; (c)  $109.5^\circ$ ; (d)  $90^\circ$ .

- 9.7 ¿Qué diferencia hay entre la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular de una molécula? Utilice la molécula del amoníaco como ejemplo en su explicación.
- 9.8 Se describe una molécula  $AB_3$  con geometría de pares de electrones bipirámide trigonal. ¿Cuántos dominios no enlazantes residen en el átomo A? Explique.
- 9.9 Explique las geometrías de dominios de electrones y molecular de moléculas que tengan los siguientes dominios de electrones en su átomo central: (a) cuatro dominios enlazantes y ninguno no enlazante; (b) tres dominios enlazantes y dos no enlazantes; (c) cinco dominios enlazantes y uno no enlazante.
- 9.10 Determine las geometrías de dominios de electrones y molecular de una molécula que tiene los siguientes dominios de electrones en su átomo central: (a) tres dominios enlazantes y ningún dominio no enlazante; (b) tres dominios enlazantes y uno no enlazante; (c) dos dominios enlazantes y tres no enlazantes.
- 9.11 Dibuje la estructura de Lewis de cada una de las moléculas o iones siguientes y prediga sus geometrías de dominios de electrones y molecular: (a)  $H_3O^+$ ; (b)  $SCN^-$ ; (c)  $CS_2$ ; (d)  $BrO_3^-$ ; (e)  $SeF_4$ ; (f)  $ICl_4^-$ .
- 9.12 Dé las geometrías de dominios de electrones y molecular de las siguientes moléculas y iones: (a)  $N_2O$  (N central) (b)  $SO_3$ ; (c)  $PCl_3$ ; (d)  $NH_2Cl$ ; (e)  $BrF_5$ ; (f)  $KrF_2$ .
- 9.13 La figura que sigue muestra diagramas de bolas y varillas de tres posibles formas de una molécula  $AF_3$ . (a) Para cada forma, mencione la geometría de dominios de electrones en que se basa la geometría molecular. (b) Para cada forma, ¿cuántos dominios no enlazantes de electrones hay en el átomo A? (c) ¿Cuál(es) de los siguientes elementos daría(n) pie a una molécula  $AF_3$  que tiene la forma (ii)? Li, B, N, Al, P, Cl. (d) Nombre un elemento A que conduzca a la estructura  $AF_3$  que se muestra en (iii). Explique su razonamiento.



(i) (ii) (iii)

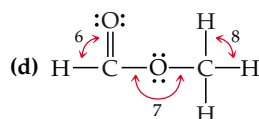
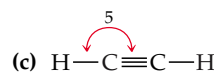
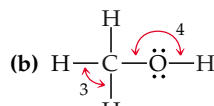
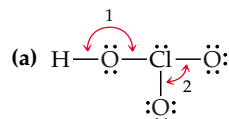
- 9.14 La figura que sigue muestra diagramas de bolas y varillas de tres posibles formas de una molécula  $AF_4$ . (a) Para cada forma, dé la geometría de dominios de electrones en que se basa la geometría molecular. (b) Para cada forma, ¿cuántos dominios no enlazantes de electrones hay en el átomo A? (c) ¿Cuál(es) de los siguientes elementos



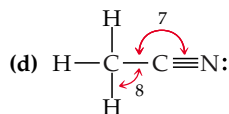
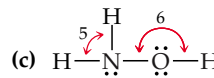
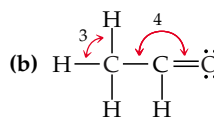
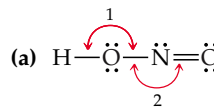
(i) (ii) (iii)

formaría(n) una molécula  $AF_4$  que tiene la forma (iii)? Be, C, S, Se, Si, Xe. (d) Nombre un elemento A que conduzca a la estructura  $AF_4$  que se muestra en (i).

- 9.15 Mencione los valores aproximados para los ángulos de enlace indicados en las moléculas siguientes:



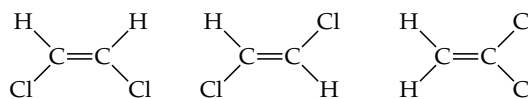
- 9.16 Dé valores aproximados para los ángulos de enlace indicados en las moléculas siguientes:



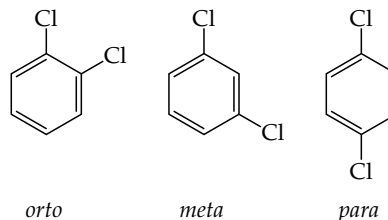
- 9.17 (a) Explique por qué  $BrF_4^-$  es plano cuadrado mientras que  $BF_4^-$  es tetraédrico. (b) ¿En cuál de estas moléculas,  $CF_4$  o  $SF_4$ , cree que el ángulo real de enlace sea más cercano al ángulo ideal predicho por el modelo RPECV? Explique brevemente.
- 9.18 (a) Explique por qué los iones siguientes tienen ángulos de enlace distintos:  $ClO_2^-$  y  $NO_2^-$ . Prediga el ángulo de enlace en cada caso. (b) Dado que las necesidades de espacio de un par no enlazante de electrones son mayores que las de un par de enlace, explique por qué la molécula  $XeF_2$  es lineal y no angular.
- 9.19 Las tres especies  $NH_2^-$ ,  $NH_3$  y  $NH_4^+$  tienen ángulos de enlace  $H-N-H$  de  $105^\circ$ ,  $107^\circ$  y  $109^\circ$ , respectivamente. Explique a que se debe esta variación en los ángulos de enlace.
- 9.20 Prediga la tendencia en el ángulo de enlace  $F(\text{axial})-A-F(\text{ecuatorial})$  en las moléculas  $AF_n$  siguientes:  $PF_5$ ,  $SF_4$  y  $ClF_3$ .

## Polaridad de las moléculas poliatómicas

- 9.21 ¿El  $\text{SO}_2$  tiene un momento dipolar? Si es así, ¿en qué dirección apunta el dipolo?
- 9.22 La molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  es polar. ¿Cómo esta prueba experimental demuestra que la molécula no puede ser lineal?
- 9.23 (a) Considere las moléculas  $\text{AF}_3$  del ejercicio 9.13. ¿Cuáles de ellas tendrán un momento dipolo distinto de cero? Explique. (b) ¿Cuáles de las moléculas  $\text{AF}_4$  del ejercicio 9.14 tendrán un momento dipolo de cero?
- 9.24 (a) ¿Qué condiciones deben satisfacerse para que una molécula con enlaces polares sea no polar? (b) ¿Qué geometrías favorecen la formación de moléculas no polares para las geometrías  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}_3$  y  $\text{AB}_4$ ?
- 9.25 ¿Cuales de las moléculas siguientes son polares?:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{SF}_2$ .
- 9.26 Prediga si las moléculas siguientes son polares o no polares: (a)  $\text{IF}$ ; (b)  $\text{CS}_2$ ; (c)  $\text{SO}_3$ ; (d)  $\text{PCl}_3$ ; (e)  $\text{SF}_6$ ; (f)  $\text{IF}_5$ .
- 9.27 El dicloroetileno,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , tiene tres formas (isómeros), cada una de las cuales es una sustancia distinta:



- Experimentalmente, se determina que una muestra pura de una de estas sustancias tiene un momento dipolar de cero. ¿Se puede determinar cuáles de las tres sustancias?
- 9.28 El diclorobenceno,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , existe en tres formas (isómeros) distintas, llamadas *orto*, *meta* y *para*.



- ¿Cuál de éstas tendría un momento dipolar de cero?

## Traslape de orbitales, orbitales híbridos

- 9.29 (a) ¿Qué significa el término *traslape de orbitales*? (b) ¿Qué importancia tiene el traslape de orbitales en la teoría del enlace de valencia? (c) Mencione los dos conceptos fundamentales que se incorporan en la teoría del enlace de valencia.
- 9.30 Haga dibujos que ilustren el traslape entre los siguientes orbitales de dos átomos: (a) El orbital  $2s$  de cada uno; (b) El orbital  $2p_z$  de cada uno (suponga que los átomos están en el eje  $z$ ); (c) El orbital  $2s$  de uno y el orbital  $2p_z$  del otro.
- 9.31 Indique la hibridación y los ángulos de enlace asociados a cada una de las siguientes geometrías de dominios de electrones: (a) lineal; (b) tetraédrica; (c) trigonal plana; (d) octaédrica; (e) bipirámide trigonal.
- 9.32 ¿Cómo se nombran los orbitales híbridos que se forman de cada una de las combinaciones de orbitales atómicos siguientes: (a) uno  $s$  y dos  $p$ ; (b) uno  $s$ , tres  $p$  y uno  $d$ ; (c) uno  $s$ , tres  $p$  y dos  $d$ ? ¿Qué ángulos de enlace característicos están asociados a cada uno?
- 9.33 Dibuje la estructura de Lewis para el ion  $\text{SO}_3^{2-}$ . Indique la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular. Prediga el ángulo ideal del enlace  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ . ¿Qué orbitales híbridos usa el S para enlazarse?
- 9.34 ¿Cuántos orbitales híbridos puede formar como máximo un átomo de carbono? ¿Como mínimo? Explique brevemente.

- 9.35 (a) Partiendo del diagrama de orbitales de un átomo de boro, describa los pasos necesarios para construir orbitales híbridos que describan de forma apropiada los enlaces del  $\text{BF}_3$ . (b) ¿Qué nombre se da a los orbitales híbridos construidos en (a)? (c) En papel milimétrico, dibuje los lóbulos grandes de los orbitales híbridos que construyó en la parte (a). (d) ¿Hay orbitales atómicos de valencia en el B que no se hayan hibridado? De ser así, indique su orientación relativa a los orbitales híbridos.
- 9.36 (a) Partiendo del diagrama de orbitales de un átomo de azufre, describa los pasos necesarios para construir orbitales híbridos que describan de forma apropiada los enlaces del  $\text{SF}_2$ . (b) ¿Qué nombre se da a los orbitales híbridos construidos en (a)? (c) En un origen, dibuje los lóbulos grandes de los orbitales híbridos que construyó en la parte (a). (d) ¿El esquema de hibridación de la parte (a) sería apropiado para el  $\text{SF}_4$ ? Explique.
- 9.37 Indique el conjunto de orbitales híbridos empleado por el átomo central en cada una de las moléculas e iones siguientes: (a)  $\text{BCl}_3$ ; (b)  $\text{AlCl}_4^-$ ; (c)  $\text{CS}_2$ ; (d)  $\text{KrF}_2$ ; (e)  $\text{PF}_6^-$ .
- 9.38 Indique el conjunto de orbitales híbridos empleado por el átomo central en cada una de las moléculas e iones siguientes: (a)  $\text{SiCl}_4$ ; (b)  $\text{HCN}$ ; (c)  $\text{SO}_3$ ; (d)  $\text{ICl}_2^-$ ; (e)  $\text{BrF}_4^-$ ?

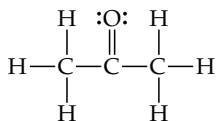
## Enlaces múltiples

- 9.39 (a) Dibuje un enlace  $\sigma$  construido a partir de orbitales  $p$ . (b) Dibuje un enlace  $\pi$  construido a partir de orbitales  $p$ . (c) En general, qué es más fuerte, ¿un enlace  $\sigma$  o un enlace  $\pi$ ? Explique.
- 9.40 (a) Si los orbitales atómicos de valencia de un átomo tienen hibridación  $sp$ , ¿cuántos orbitales  $p$  no hibridados quedan en la capa de valencia? ¿Cuántos enlaces  $\pi$  puede formar el átomo? (b) ¿Cuántos enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  constitu-

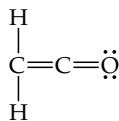
yen, en general, un triple enlace? (c) ¿Por qué los enlaces múltiples ocasionan que las moléculas sean más rígidas?

- 9.41 (a) Dibuje las estructuras de Lewis para el metano ( $\text{CH}_4$ ) y el formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ). (b) ¿Qué hibridación presenta el átomo de carbono del  $\text{CH}_4$  y el del  $\text{H}_2\text{CO}$ ? (c) El átomo de carbono del  $\text{CH}_4$  no puede participar en enlaces múltiples, pero el de  $\text{H}_2\text{CO}$  sí. Explique esta observación utilizando la hibridación del átomo de carbono.

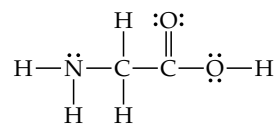
- 9.42 Los átomos de nitrógeno del  $N_2$  participan en un enlace múltiple, pero los de la hidracina,  $N_2H_4$ , no. ¿Cómo puede explicarse esta observación a la luz de la hibridación de los átomos de nitrógeno en ambas moléculas?
- 9.43 La acetona,  $C_3H_6O$ , es un disolvente orgánico de uso común que es el principal componente de algunos removedores de barniz de uñas. Su estructura de Lewis es



- (a) Cuántos electrones de valencia hay, en total, en la molécula de acetona? (b) ¿Cuántos electrones de valencia se usan para formar enlaces  $\sigma$  en la molécula? (c) ¿Cuántos electrones de valencia contribuyen para formar enlaces  $\pi$  en la molécula? (d) ¿Cuántos electrones de valencia quedan en pares no enlazantes en la molécula? (e) ¿Qué hibridación presenta el átomo central de la molécula?
- 9.44 La molécula orgánica *ceteno*,  $C_2H_2O$ , tiene la estructura de Lewis siguiente:

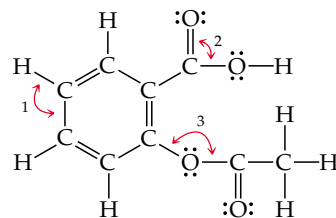


- (a) Mencione la hibridación en cada uno de los átomos de carbono de la molécula. (b) Indique el número total de electrones de valencia en el ceteno. (c) ¿Cuántos de los electrones de valencia forman enlaces  $\sigma$  en la molécula? (d) ¿Cuántos electrones de valencia contribuyen para formar enlaces  $\pi$ ? (e) ¿Cuántos electrones de valencia quedan en pares no enlazantes en la molécula?
- 9.45 Considere la estructura de Lewis de la glicina, el más sencillo de los aminoácidos:



- (a) Determine los ángulos de enlace aproximados alrededor de cada uno de los dos átomos de carbono, y las hibridaciones de los orbitales de cada uno. (b) Determine las hibridaciones de los orbitales de los dos oxígenos y del átomo de nitrógeno, y los ángulos de enlace aproximados en el nitrógeno. (c) ¿Cuántos enlaces  $\sigma$  y cuántos enlaces  $\pi$  hay en total en la molécula?

- 9.46 El compuesto cuya estructura de Lewis se muestra en seguida es el ácido acetilsalicílico, mejor conocido como aspirina:



- (a) Determine los valores aproximados de los ángulos de enlace marcados como 1, 2 y 3. (b) ¿Qué orbitales híbridos se emplean alrededor del átomo central de cada uno de estos ángulos? (c) ¿Cuántos enlaces  $\sigma$  hay en la molécula?
- 9.47 (a) ¿Qué diferencia hay entre un enlace  $\pi$  localizado y uno deslocalizado? (b) ¿Cómo podemos determinar si una molécula o ion exhibe enlaces  $\pi$  deslocalizados? (c) El enlace  $\pi$  del  $NO_2^-$ , ¿es localizado o deslocalizado?
- 9.48 (a) Escriba una sola estructura de Lewis para el  $SO_3$  y determine la hibridación en el átomo de S. (b) ¿Hay otras estructuras de Lewis equivalentes para la molécula? (c) ¿Cabe esperar que el  $SO_3$  tenga enlaces  $\pi$  deslocalizados? Explique.

## Orbitales moleculares

- 9.49 (a) ¿Qué similitudes y diferencias hay entre los orbitales atómicos y los moleculares? (b) ¿Por qué el orbital molecular de enlace del  $H_2$  tiene menor energía que el electrón en un átomo de hidrógeno? (c) ¿Cuántos electrones se pueden colocar en cada OM de una molécula?
- 9.50 (a) ¿Por qué el orbital molecular de antienlace del  $H_2$  tiene mayor energía que el electrón en un átomo de hidrógeno? (b) El principio de exclusión de Pauli (Sección 6.7), ¿es válido para los OM? Explique. (c) Si dos orbitales  $p$  de un átomo se combinan con dos orbitales  $p$  de otro átomo, ¿cuántos OM se producen? Explique.
- 9.51 Considere el ion  $H_2^+$ . (a) Dibuje los orbitales moleculares del ion y su diagrama de niveles de energía. (b) ¿Cuántos electrones hay en el ion  $H_2^+$ ? (c) Escriba la configuración electrónica del ion en términos de sus OM. (d) Determine el orden de enlace en el  $H_2^+$ . (e) Suponga que el ion se excita con luz de modo que un electrón "salta" de un OM de más baja energía a uno de más alta energía.

¿Cabe esperar que el ion  $H_2^+$  en estado excitado sea estable? Explique.

- 9.52 (a) Dibuje los orbitales moleculares del ion  $H_2^-$  y su diagrama de niveles de energía. (b) Escriba la configuración electrónica del ion en términos de sus OM. (c) Calcule el orden de enlace en el  $H_2^-$ . (d) Suponga que el ion se excita con luz de modo que un electrón "salta" de un OM de más baja energía a uno de más alta energía. ¿Cabe esperar que el ion  $H_2^-$  en estado excitado sea estable? Explique.
- 9.53 (a) Dibuje los orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\sigma^*$  que pueden producirse por la combinación de dos orbitales atómicos  $2p_z$ . (b) Dibuje los OM  $\pi$  y  $\pi^*$  que se producen por la combinación de dos orbitales atómicos  $2p_x$ . (c) Coloque los OM de las partes (a) y (b) en orden de menor a mayor energía, suponiendo que no hay mezcla de orbitales  $2s$  y  $2p$ .
- 9.54 (a) ¿Qué tan probable sería encontrar un electrón en el eje internuclear si el electrón ocupa un orbital molecular  $\pi$ ? (b) En una molécula diatómica homonuclear, ¿qué similitudes y diferencias hay entre el OM  $\pi_{2p}$  formado a

partir de los orbitales atómicos  $2p_x$  y el formado a partir de los orbitales atómicos  $2p_y$ ? (c) ¿Por qué los OM  $\pi_{2p}$  tienen menor energía que los  $\pi_{2p}^*$ ?

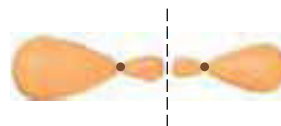
- 9.55 (a) ¿Qué relaciones hay entre orden de enlace, longitud de enlace y energía de enlace? (b) Según la teoría de orbitales moleculares, ¿cabría esperar que exista  $\text{Be}_2$  o  $\text{Be}_2^{2+}$ ? Explique.
- 9.56 Explique lo siguiente. (a) El ion *peróxido*,  $\text{O}_2^{2-}$ , tiene un enlace más largo que el ion *superóxido*,  $\text{O}_2^-$ . (b) Las propiedades magnéticas del  $\text{B}_2$  son congruentes con el supuesto de que los OM  $\pi_{2p}$  tienen más baja energía que los OM  $\sigma_{2p}$ .
- 9.57 (a) ¿Qué significa el término *diamagnetismo*? (b) ¿Cómo se comporta una sustancia diamagnética en un campo magnético? (c) ¿Cuáles de los siguientes iones cabría esperar que fueran diamagnéticos:  $\text{N}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{Be}_2^{2+}$ ,  $\text{C}_2^{2-}$ ?
- 9.58 (a) ¿Qué significa el término *paramagnetismo*? (b) ¿Cómo puede determinarse experimentalmente si una sustancia es paramagnética o no? (c) ¿Cuáles de los siguientes iones cabría esperar que fueran paramagnéticos:  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_2^{2-}$ ,  $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ? Si el ion es paramagnético, ¿cuántos electrones no apareados posee?
- 9.59 Utilizando las figuras 9.36 y 9.41 como guía, escriba la configuración electrónica de orbitales moleculares para cada uno de los cationes siguientes: (a)  $\text{B}_2^+$ ; (b)  $\text{Li}_2^+$ ; (c)  $\text{N}_2^+$ ; (d)  $\text{Ne}_2^{2+}$ . En cada caso, indique si la adición de un electrón al ion aumentaría o reduciría el orden de enlace de la especie.
- 9.60 Si suponemos que el diagrama de niveles de energía para las moléculas diatómicas homonucleares que se muestra en la figura 9.38 es válido para moléculas y iones diatómicos heteronucleares, prediga el orden de enlace y el comportamiento magnético de los siguientes: (a) CO; (b)  $\text{NO}^-$ ; (c)  $\text{OF}^+$ ; (d)  $\text{NeF}^+$ .
- 9.61 Determine las configuraciones electrónicas de  $\text{CN}^+$ ,  $\text{CN}$  y  $\text{CN}^-$ . Calcule el orden de enlace de cada especie e indique cuáles especies son paramagnéticas.
- 9.62 (a) La molécula de óxido nítrico, NO, pierde fácilmente un electrón para formar el ion  $\text{NO}^+$ . ¿Por qué es esto congruente con la estructura electrónica de NO? (b) Prediga

el ordenamiento de los enlaces N—O de NO,  $\text{NO}^+$  y  $\text{NO}^-$ , según su fuerza, y describa las propiedades magnéticas de cada especie. (c) ¿Con qué moléculas diatómicas homonucleares neutras son isoelectrónicas (mismo número de electrones) los iones  $\text{NO}^+$  y  $\text{NO}^-$ ?

- [9.63] Considere los orbitales moleculares de la molécula  $\text{P}_2$ . Suponga que los OM de las moléculas diatómicas de la tercera fila de la tabla periódica son análogos a los de la segunda fila. (a) ¿Cuáles orbitales atómicos de valencia de P se usan para construir los OM de  $\text{P}_2$ ? (b) La figura que sigue muestra uno de los OM de  $\text{P}_2$ . ¿Qué designación lleva este OM? (c) En la molécula  $\text{P}_2$ , ¿cuántos electrones ocupan el OM de la figura? (d) ¿Cabe esperar que  $\text{P}_2$  sea diamagnético o paramagnético? Explique.



- [9.64] La molécula de bromuro de yodo, IBr, es un *compuesto interhalógeno*. Suponga que los OM de IBr son análogos a los de la molécula diatómica homonuclear  $\text{F}_2$ . (a) ¿Cuáles orbitales atómicos de valencia de I y Br se usan para construir los OM de IBr? (b) ¿Qué orden de enlace tiene la molécula IBr? (c) La figura que sigue muestra uno de los OM de IBr. ¿Por qué es diferente la magnitud de las aportaciones de los orbitales atómicos a este OM? (d) ¿Qué designación lleva este OM? (e) En la molécula IBr, ¿cuántos electrones ocupan el OM?



### Ejercicios adicionales

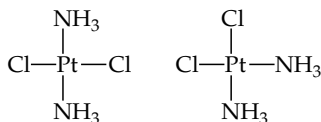
- 9.65 Prediga la geometría molecular de (a)  $\text{H}_2\text{Se}$ ; (b)  $\text{PCl}_4^+$ ; (c)  $\text{NO}_2^-$ ; (d)  $\text{BrF}_3$ ; (e)  $\text{I}_3^-$ .
- 9.66 (a) ¿En qué se basa físicamente el modelo RPECV? (b) Al aplicar el modelo RPECV contamos los dobles y triples enlaces como un solo dominio de electrones. ¿Por qué se justifica esto?
- 9.67 Las moléculas  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SF}_4$  y  $\text{XeF}_4$  tienen fórmulas moleculares del tipo  $\text{AF}_4$ , pero las moléculas presentan diferente geometría molecular. Prediga la forma de cada molécula y explique la diferencia entre ellas.
- [9.68] Los vértices de un tetraedro corresponden a cuatro esquinas alternantes de un cubo. Utilizando la geometría analítica, demuestre que el ángulo que se forma al conectar dos de los vértices a un punto que está en el centro

del cubo es de  $109.5^\circ$ , el ángulo característico de las moléculas tetraédricas.

- 9.69 A partir de sus estructuras de Lewis, determine el número de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  que hay en cada una de las moléculas o iones siguientes: (a)  $\text{CO}_2$ ; (b) ion tiocianato,  $\text{NCS}^-$ ; (c) formaldehído,  $\text{H}_2\text{CO}$ ; (d) ácido fórmico,  $\text{HCO}(\text{OH})$ , el cual tiene un átomo de H y dos de O unidos al C.
- 9.70 La molécula de ácido láctico,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$ , confiere a la leche agria su desagradable sabor ácido. Dibuje la estructura de Lewis de la molécula, suponiendo que el carbono siempre forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. ¿Cuántos enlaces  $\pi$  y  $\sigma$  hay en la molécula? ¿Cuál enlace CO es el más corto de la molécula? ¿Qué hibridación de orbitales atómicos hay en torno al átomo de carbono asociado a ese enlace corto? Determine los án-

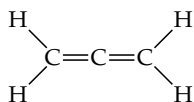
gulos de enlace aproximados en torno a cada átomo de carbono de la molécula.

- 9.71 La molécula  $\text{PF}_3$  tiene un momento dipolar de 1.03 D, pero el  $\text{BF}_3$  tiene momento dipolar de cero. ¿Cómo explica la diferencia?
- 9.72 Hay dos compuestos con la fórmula  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ :



El compuesto de la derecha, *cisplatin*, se utiliza en la terapia contra el cáncer. Ambos compuestos tienen una geometría plana cuadrada. ¿Cuál de ellos tiene momento dipolar de cero?

- 9.73 La longitud de los enlaces  $\text{O}-\text{H}$  de la molécula de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) es de 0.96 Å, y el ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  es de  $104.5^\circ$ . El momento dipolar de la molécula de agua es de 1.85 D. (a) ¿En qué direcciones apuntan los dipolos de los enlaces  $\text{O}-\text{H}$ ? ¿En qué dirección apunta el vector del momento dipolar de la molécula de agua? (b) Calcule la magnitud del dipolo de los enlaces  $\text{O}-\text{H}$ . (Nota: Tendrá que usar suma vectorial para hacerlo.) (c) Compare su respuesta de la parte (b) con los momentos dipolares de los haluros de hidrógeno (Tabla 8.3). ¿Es congruente su respuesta con la electronegatividad relativa del oxígeno?
- 9.74 La estructura de Lewis del aleno es



Haga un dibujo de la estructura de esta molécula análogo a la figura 9.27. Además, conteste estas tres preguntas: (a) ¿La molécula es plana? (b) ¿Tiene un momento dipolar distinto de cero? (c) ¿Los enlaces del aleno se describirían como deslocalizados? Explique.

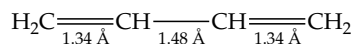
- 9.75 La reacción de tres moléculas de flúor gaseoso con un átomo de Xe produce la sustancia hexafluoruro de xenón,  $\text{XeF}_6$ :
- $$\text{Xe}(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_6(\text{s})$$

(a) Dibuje una estructura de Lewis para el  $\text{XeF}_6$ . (b) Si tratamos de usar el modelo RPECV para predecir la geometría molecular del  $\text{XeF}_6$ , nos topamos con un problema. ¿Cuál es? (c) ¿Qué podríamos hacer para resolver el contratiempo de la parte (b)? (d) Sugiera un esquema de hibridación para el átomo de Xe en el  $\text{XeF}_6$ . (e) La molécula  $\text{IF}_7$  tiene una estructura bipirámide pentagonal (cinco átomos de flúor ecuatoriales en los vértices de un pentágono regular y dos átomos de flúor axiales). Con base en la estructura del  $\text{IF}_7$ , sugiera una estructura para el  $\text{XeF}_6$ .

- 9.76 El ion azida,  $\text{N}_3^-$ , es un ion lineal con dos enlaces  $\text{N}-\text{N}$  de la misma longitud, 1.16 Å. (a) Dibuje una estructura de Lewis para el ion azida. (b) Con referencia a la tabla 8.5, ¿la longitud observada del enlace  $\text{N}-\text{N}$  es congruente con la estructura de Lewis de la parte (a)? (c) ¿Qué esquema de hibridación cabría esperar en cada uno de los átomos de nitrógeno del  $\text{N}_3^-$ ? (d) Indique cuáles orbitales hibridados y no hibridados participan en la formación de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en el  $\text{N}_3^-$ . (e) Con frecuencia se observa que los enlaces  $\sigma$ , en los que interviene un orbi-

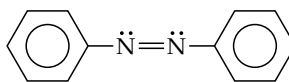
tal híbrido  $sp$  son más cortos que aquellos en los que sólo intervienen orbitales híbridos  $sp^2$  o  $sp^3$ . ¿Puede proponer una razón para esto? ¿Esta observación es válida para las longitudes de enlace observadas en el  $\text{N}_3^-$ ?

- 9.77 En el ozono,  $\text{O}_3$ , los dos átomos de oxígeno en los extremos de la molécula son equivalentes entre sí. (a) ¿Cuál esquema de hibridación es la mejor opción para los átomos del ozono? (b) En una de las formas de resonancia del ozono, ¿cuáles orbitales se usan para formar enlaces y cuáles para contener pares no enlazantes de electrones? (c) ¿Cuáles de los orbitales pueden servir para deslocalizar los electrones  $\pi$ ? (d) ¿Cuántos electrones están deslocalizados en el sistema  $\pi$  del ozono?
- 9.78 El butadieno,  $\text{C}_4\text{H}_6$ , es una molécula plana con las siguientes longitudes de enlace carbono-carbono:

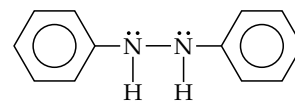


(a) Prediga los ángulos de enlace alrededor de cada uno de los átomos de carbono y dibuje la molécula. (b) Compare las longitudes de enlace con los valores promedio que se dan en la tabla 8.5. ¿Puede explicar las diferencias, si las hay?

- 9.79 Utilice la teoría de orbitales moleculares para predecir cuáles de las especies diatómicas siguientes deberían ser estables:  $\text{N}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{F}_2^{2-}$ .
- 9.80 Escriba la configuración electrónica del primer estado excitado de  $\text{N}_2$  (es decir, el estado en el que el electrón de más alta energía ha pasado al siguiente nivel de energía disponible). ¿Qué diferencias cabe esperar entre las propiedades de  $\text{N}_2$  en su estado basal y en su primer estado excitado?
- 9.81 Los *colorantes azo* son colorantes orgánicos que se usan en muchas aplicaciones, como la tinción de telas. Muchos colorantes azo son derivados del compuesto orgánico *azobenceno*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Una sustancia estrechamente emparentada es el *hidrazobenceno*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Las estructuras de Lewis de estas dos sustancias son:



Azobenceno



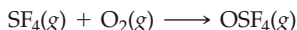
Hidrazobenceno

(Recuerde la notación abreviada que se usa para las moléculas orgánicas.) (a) ¿Qué hibridación presentan los átomos de N en cada sustancia? (b) ¿Cuántos orbitales atómicos no hibridados hay en los átomos de N y de C en cada sustancia? (c) Prediga los ángulos  $\text{N}-\text{N}-\text{C}$  en cada sustancia. (d) Se ha dicho que el azobenceno tiene mayor deslocalización de sus electrones  $\pi$  que el hidrazobenceno. Comente esta afirmación a la luz de sus respuestas a las partes (a) y (b). (e) Todos los átomos del azobenceno están en el mismo plano, no así los del hidrazobenceno. ¿Esta observación es congruente con la afirmación de la parte (d)? (f) El azobenceno tiene un color rojo-anaranjado intenso, mientras que el hidrazobenceno es casi incoloro. Comente esta observación remitiéndose al recuadro de "Química en acción" sobre colorantes orgánicos.



## Ejercicios integradores

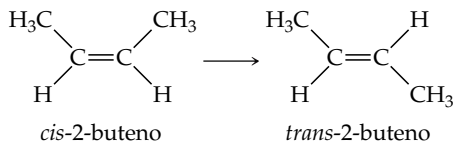
- 9.82** Un compuesto formado por 2.1% de H, 29.8% de N y 68.1% de O tiene una masa molar de aproximadamente 50 g/mol. **(a)** ¿Qué fórmula molecular tiene el compuesto? **(b)** ¿Qué estructura de Lewis tiene el compuesto si el H está unido al O? **(c)** Determine la geometría de la molécula. **(d)** ¿Cómo están hibridados los orbitales alrededor del átomo de N? **(e)** ¿Cuántos enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  hay en la molécula?
- 9.83** El tetrafluoruro de azufre ( $\text{SF}_4$ ) reacciona lentamente con el  $\text{O}_2$  para formar tetrafluoruro monóxido de azufre ( $\text{OSF}_4$ ) según la reacción no balanceada siguiente:



El átomo de O y los cuatro átomos de F de  $\text{OSF}_4$  están unidos a un átomo de S central. **(a)** Balancee la ecuación. **(b)** Escriba una estructura de Lewis del  $\text{OSF}_4$  en la que las cargas formales de todos los átomos sean cero. **(c)** Use las entalpías promedio de enlace (Tabla 8.4) para estimar la entalpía de la reacción. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica? **(d)** Determine la geometría de dominios de electrones del  $\text{OSF}_4$  y escriba dos posibles geometrías moleculares para la molécula con base en esa geometría de dominios de electrones. **(e)** ¿Cuál de las geometrías moleculares de la parte (d) es más probable que se observe en la molécula?

- [9.84]** Los trihalogenuros de fósforo ( $\text{PX}_3$ ) muestran la siguiente variación en el ángulo de enlace  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ :  $\text{PF}_3$ ,  $96.3^\circ$ ;  $\text{PCl}_3$ ,  $100.3^\circ$ ;  $\text{PBr}_3$ ,  $101.0^\circ$ ;  $\text{PI}_3$ ,  $102^\circ$ . La tendencia generalmente se atribuye al cambio en el valor de la electronegatividad del halógeno. **(a)** Suponiendo que todos los dominios de electrones exhiben la misma repulsión, ¿qué valor predice el modelo RPECV para el ángulo  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ ? **(b)** ¿Qué tendencia general muestra el ángulo  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$  a medida que aumenta la electronegatividad? **(c)** Utilizando el modelo RPECV, explique la tendencia observada en el ángulo  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$  al cambiar la electronegatividad de X. **(d)** Con base en su respuesta a la parte (c), prediga la estructura del  $\text{PBrCl}_4$ .

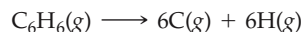
- [9.85]** La molécula 2-buteno,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , puede sufrir un cambio geométrico llamado *isomerización cis-trans*:



Como se explicó en el recuadro “Química y vida” sobre la química de la visión, tales transformaciones pueden ser inducidas por la luz y son la clave de la visión humana. **(a)** Determine la hibridación en los dos átomos de carbono centrales del 2 buteno. **(b)** La isomerización ocurre por rotación alrededor del enlace  $\text{C}-\text{C}$  central. Remitiéndose a la figura 9.31, explique por qué el enlace  $\pi$  entre los dos átomos centrales de carbono se destruye a la mitad de la rotación del *cis*- al *trans*-2 buteno. **(c)** Con base en las entalpías medias de enlace (Tabla 8.4), ¿cuánta energía por molécula se debe proporcionar para romper el enlace  $\pi$   $\text{C}-\text{C}$ ? **(d)** Determine la longitud de onda más larga de la luz que proporciona fotones con suficiente energía para romper el enlace  $\pi$   $\text{C}-\text{C}$  y causar la isomerización? **(e)** ¿La longitud de onda de su respuesta a la parte (d) está en

la porción visible del espectro electromagnético? Comente la importancia de este resultado para la visión humana.

- 9.86** **(a)** Compare las entalpías de enlace (Tabla 8.4) de los enlaces carbono-carbono sencillos, dobles y triples para deducir una contribución media de cada enlace  $\pi$  a la entalpía. ¿Qué fracción de un enlace sencillo representa esta cantidad? **(b)** Haga una comparación similar de los enlaces nitrógeno-nitrógeno. ¿Qué observa? **(c)** Escriba las estructuras de Lewis del  $\text{N}_2\text{H}_4$ , el  $\text{N}_2\text{H}_2$  y el  $\text{N}_2$  y determine la hibridación alrededor del nitrógeno en cada caso. **(d)** Proponga una explicación de la gran diferencia entre sus observaciones de las partes (a) y (b).
- 9.87** Utilice las entalpías promedio de enlace (Tabla 8.4) para estimar  $\Delta H$  durante la atomización del benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ :



Compare ese valor con el que se obtiene utilizando los datos de  $\Delta H_f^\circ$  dados en el apéndice C y la ley de Hess. ¿A qué atribuye la gran discrepancia entre los dos valores?

- [9.88]** Tanto para átomos como para moléculas, las energías de ionización (Sección 7.4) están relacionadas con las energías de los orbitales: cuanto más baja es la energía del orbital, mayor es la energía de ionización. Por consiguiente, la energía de la primera ionización de una molécula es una medida de la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO; véase el recuadro “Química en acción” sobre colorantes orgánicos). Las energías de la primera ionización de varias moléculas diatómicas, en electrón-volts, aparecen en la tabla siguiente:

Molécula	$I_1$ (eV)
$\text{H}_2$	15.4
$\text{N}_2$	15.6
$\text{O}_2$	12.1
$\text{F}_2$	15.7

**(a)** Convierta estas energías de ionización a kJ/mol. **(b)** En la misma hoja de papel milimétrico, grafique  $I_1$  para los átomos de H, N, O y F (Figura 7.10) e  $I_1$  para las moléculas anteriores. **(c)** ¿Las energías de ionización de las moléculas siguen las mismas tendencias periódicas que las energías de ionización de los átomos? **(d)** Utilice diagramas de niveles de energía de orbitales moleculares para explicar las tendencias en las energías de ionización de las moléculas.

- [9.89]** Muchos compuestos de los metales de transición contienen enlaces directos entre átomos metálicos. Supondremos que el eje  $z$  se define como el eje del enlace metal-metal. **(a)** ¿Cuáles orbitales  $3d$  (Figura 6.21) se pueden usar para formar un enlace  $\sigma$  entre los átomos metálicos? **(b)** Dibuje los orbitales moleculares de enlace  $\sigma_{3d}$  y de antienlace  $\sigma_{3d}^*$  **(c)** Dibuje el diagrama de niveles de energía para la molécula de  $\text{Sc}_2$ , suponiendo que sólo el orbital  $3d$  de la parte (a) es importante. **(d)** Determine el orden de enlace en el  $\text{Sc}_2$ .

- [9.90]** Como señalamos en la Sección 7.8, la química del astato (At) está mucho menos desarrollada que la de los demás halógenos. **(a)** En la tabla periódica, el peso atómico de At se da como (210). ¿Por qué se usan paréntesis? ¿Qué relación hay entre esta nomenclatura y la dificultad para estudiar el astato? Escriba la configuración electrónica

completa de un átomo neutro de At. (c) Aunque no se sabe que exista  $\text{At}_2$ , sí se ha caracterizado el compuesto interhalógeno  $\text{AtI}$ . ¿Cabe esperar que este compuesto tenga un enlace covalente, covalente polar o iónico? Explique. (d) La reacción de  $\text{AtI}$  con  $\text{I}^-$  forma el ion  $\text{AtI}_2^-$ . Use el

modelo RPECV para predecir la geometría de este ion. (e) Suponga que construye los orbitales moleculares de la molécula desconocida  $\text{At}_2$ . ¿Qué orden de enlace se predice para la molécula? ¿Qué tipo de OM es el orbital molecular ocupado más alto de la molécula?



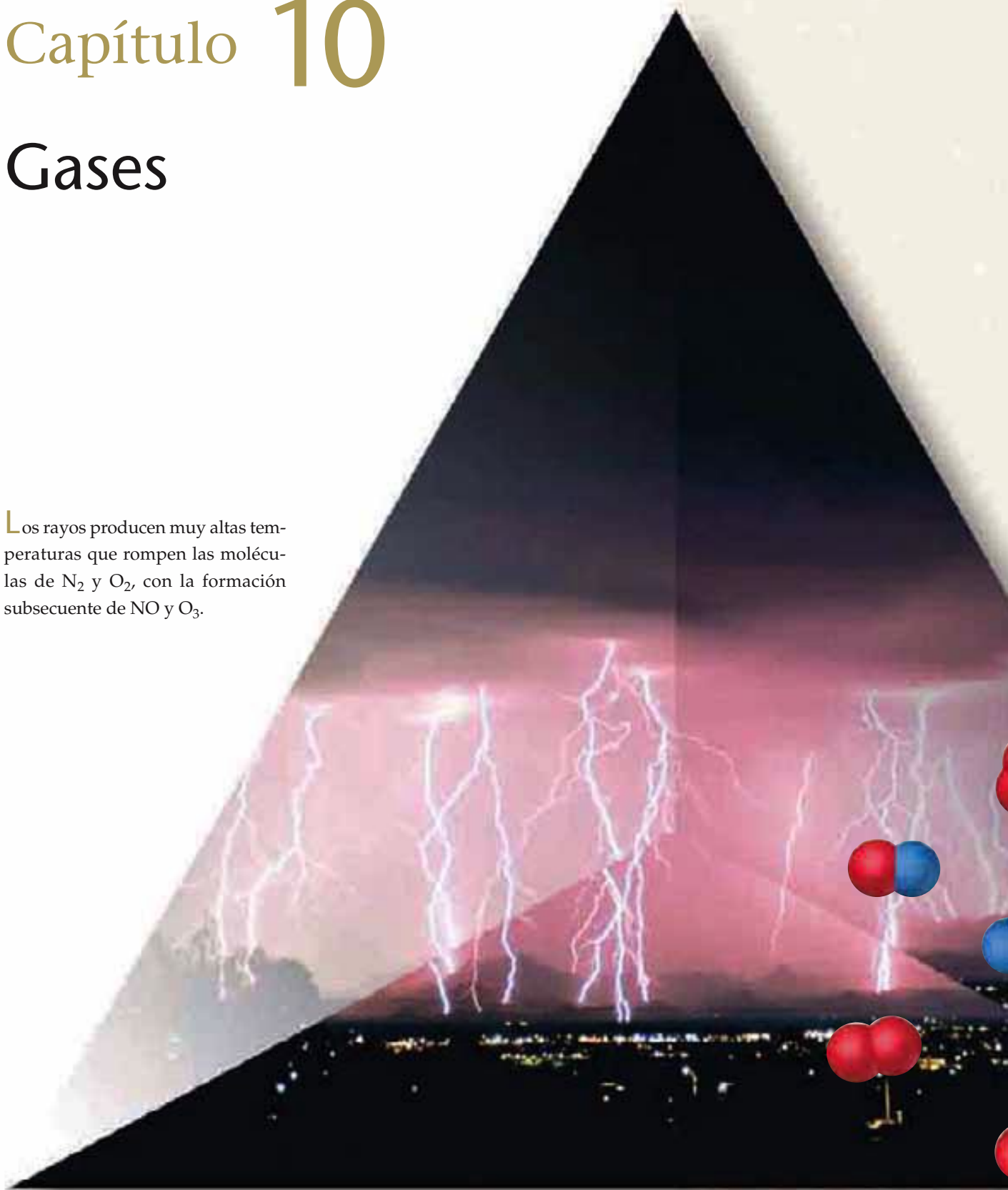
## Ejercicios con el CD-ROM

- 9.91 El vídeo **RPECV (VSEPR, eCapítulo 9.2)** muestra la disposición de los dominios de electrones en torno a un átomo central. (a) ¿En cuáles de los acomodos no son iguales todos los ángulos de enlace? (b) ¿En cuáles de los acomodos todas las posiciones son desiguales con respecto a la colocación de un solo par solitario? (c) ¿Hay geometrías de dominios de electrones en las que todas las posiciones sean iguales en cuanto a la colocación del primer par solitario, pero no con respecto a la colocación del segundo? Explique.
- 9.92 En el acomodo bipirámide trigonal de dominios de electrones que se muestra en el vídeo **RPECV (VSEPR, eCapítulo 9.2)**, un solo par solitario ocupará una posición ecuatorial en preferencia a una axial. (a) Explique esto. (b) ¿Una molécula con geometría de dominios de electrones bipirámide trigonal puede tener una geometría molecular lineal? Explique su respuesta. (c) Una molécula con geometría de dominios de electrones bipirámide trigonal puede tener una geometría molecular trigonal plana? Si es sí, ¿cómo? Si es no, ¿por qué no?
- 9.93 El tutorial **RPECV (VSEPR, eCapítulo 9.2)** da ejemplos de geometrías de dominios de electrones y moleculares para moléculas  $\text{AB}_n$  con y sin pares solitarios. También permite manipular y ver las moléculas desde cualquier ángulo. Para cada uno de los ejemplos del tutorial, cite un ejemplo distinto con las mismas geometrías de dominios de electrones y molecular. Escriba la fórmula, dibuje la estructura de puntos de Lewis y dé la geometría molecular de cada uno de sus ejemplos.
- 9.94 La actividad **Polaridad molecular (Molecular Polarity, eCapítulo 9.3)** permite experimentar con diversos átomos centrales y terminales de moléculas  $\text{AB}_2$  y  $\text{AB}_3$ . En el caso de  $\text{AB}_3$ , donde todos los átomos terminales son del mismo elemento, use la geometría para mostrar cuantitativamente cómo una molécula con tres enlaces polares puede ser no polar globalmente.
- 9.95 El Ejercicio 9.41 pregunta acerca de la hibridación en el átomo de carbono de la molécula  $\text{H}_2\text{CO}$ . Los videos **Hibridación (Hybridization, eCapítulo 9.5)** ilustran la formación de orbitales híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . (a) Comenzando con la configuración electrónica de un átomo de carbono en estado basal, trace un diagrama y describa el proceso por el que la hibridación da pie a la formación de los enlaces  $\sigma$  de esta molécula. (b) Utilizando sus diagramas de la parte (a), describa la formación del enlace  $\pi$ .
- 9.96 En el Ejercicio 9.35 le pidieron describir los pasos necesarios para construir orbitales híbridos que expliquen los enlaces de  $\text{BF}_3$ . Examine el vídeo **Hibridación (Hybridization, eCapítulo 9.5)** y utilícelo para explicar por qué son necesarias la promoción y la hibridación para describir los enlaces B-F en  $\text{BF}_3$ .

# Capítulo 10

## Gases

Los rayos producen muy altas temperaturas que rompen las moléculas de  $N_2$  y  $O_2$ , con la formación subsecuente de  $NO$  y  $O_3$ .



- 10.1 Características de los gases
- 10.2 Presión
- 10.3 Las leyes de los gases
- 10.4 La ecuación del gas ideal
- 10.5 Otras aplicaciones de la ecuación del gas ideal
- 10.6 Mezclas de gases y presiones parciales
- 10.7 Teoría cinética-molecular
- 10.8 Efusión y difusión moleculares
- 10.9 Gases reales: desviaciones respecto al comportamiento ideal

**EN LOS CAPÍTULOS ANTERIORES** hemos estudiado las estructuras electrónicas de los átomos y la forma en que éstos se combinan para formar moléculas y sustancias iónicas. Sin embargo, en la vida cotidiana no tenemos una experiencia directa con los átomos; más bien, encontramos la materia en forma de conjuntos de un número enorme de átomos o moléculas que constituyen gases, líquidos y sólidos. El hecho de que la naturaleza real de la materia sea atómica no es muy evidente. Aunque la idea de los átomos se remonta a los antiguos griegos, se requirió mucho tiempo para que el concepto lograra plena aceptación, incluso entre los físicos y químicos. No obstante, una vez que se entiende la naturaleza atómica de la materia, es fácil entender cómo los átomos y moléculas dan pie a las propiedades de la materia que observamos en el nivel macroscópico. En este capítulo nos concentraremos en los gases; en el capítulo 11 trataremos los líquidos y los sólidos.

En muchos sentidos, los gases son la forma de materia que es más fácil entender. Aunque diferentes sustancias gaseosas puedan tener muy distintas propiedades químicas, se comportan de forma muy similar en lo que a sus propiedades físicas respecta. Por ejemplo, vivimos en una atmósfera que se compone de una mezcla de gases a la que llamamos aire. Respiramos aire para absorber oxígeno,  $O_2$ , que mantiene la vida humana. El aire también contiene nitrógeno,  $N_2$ , cuyas propiedades químicas son muy diferentes de las del oxígeno. En la atmósfera hay además cantidades menores de otras sustancias gaseosas; sin embargo, se comporta físicamente como un solo material gaseoso. La relativa sencillez del estado gaseoso es un buen punto de partida si queremos entender las propiedades de la materia en términos de su composición atómica y molecular.

### ► Lo que veremos ◀

- Compararemos las características distintivas de los gases con las de los líquidos y sólidos.
- Estudiaremos la *presión* de los gases, cómo se mide y las unidades que se emplean para expresarla; además, consideraremos la atmósfera terrestre y la presión que ejerce.
- El estado de un gas se puede expresar en términos del volumen, presión, temperatura y cantidad de gas. Examinaremos varias relaciones empíricas que ligan entre sí estas variables. En conjunto, esas relaciones empíricas dan origen a la *ecuación del gas ideal*,  $PV = nRT$ .
- Aunque ningún gas real obedece con exactitud la ecuación del gas ideal, casi todos los gases la obedecen aproximadamente en las condiciones de temperatura y presión que más interesan. Por consiguiente, podemos usar la ecuación del gas ideal para efectuar muchos cálculos útiles.
- En la *teoría cinética-molecular* de los gases, suponemos que los átomos o moléculas que constituyen el gas son masas puntuales que se mueven con una energía cinética media proporcional a la temperatura del gas.
- La teoría cinética-molecular lleva a la ecuación del gas ideal y nos ayuda a explicar algunas propiedades de los gases como la *efusión* a través de aberturas diminutas, así como la *difusión*.
- Los gases reales se apartan del comportamiento ideal, primordialmente porque las moléculas de un gas tienen un volumen finito y porque hay fuerzas de atracción entre las moléculas. La *ecuación de van der Waals* representa con mayor exactitud el comportamiento de los gases reales a bajas temperaturas y presiones elevadas.

## 10.1 Características de los gases

Al considerar las características de los gases, lo más apropiado es comenzar con la atmósfera terrestre, vital para todos los seres del planeta. Estudiaremos la atmósfera más a fondo en el capítulo 18; por ahora, demos un vistazo adelantado a la tabla 18.1, que presenta la composición de la atmósfera. Obsérvese que el aire es una compleja mezcla de muchas sustancias simples, algunas atómicas y otras formadas por moléculas pequeñas. Sin embargo, consiste principalmente en  $N_2$  (78%) y  $O_2$  (21%).

Además del  $O_2$  y el  $N_2$ , unos cuantos elementos más ( $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ) existen como gases en condiciones de temperatura y presión ordinarias. Los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, y Xe) son gases monoatómicos. Muchos compuestos moleculares también son gases. En la tabla 10.1 ▼ se presentan unos cuantos de los compuestos gaseosos más comunes. Obsérvese que todos estos gases se componen exclusivamente de elementos no metálicos. Además, todos tienen fórmulas moleculares sencillas y, por tanto, masas molares bajas.

Las sustancias que son líquidas o sólidas en condiciones ordinarias por lo regular también pueden existir en el estado gaseoso, en el que muchas veces se les llama **vapores**. La sustancia  $H_2O$ , por ejemplo, puede existir como agua líquida, hielo sólido o vapor de agua. En las condiciones apropiadas, una sustancia puede existir en los tres estados de la materia, o *fases*, al mismo tiempo. Una botella termo que contiene una mezcla de hielo y agua a  $0^\circ C$  tiene algo de vapor de agua en la fase gaseosa sobre las fases líquida y sólida.

Los gases difieren significativamente de los sólidos y los líquidos en varios sentidos. Por ejemplo, un gas se expande espontáneamente hasta llenar su recipiente. En consecuencia, el volumen de un gas es el volumen del recipiente en el que se guarda. Los gases también son muy compresibles: cuando se aplica presión a un gas, su volumen disminuye fácilmente. En contraste, los líquidos y los sólidos no se expanden para llenar sus recipientes y tampoco son fácilmente compresibles.

Los gases forman mezclas homogéneas unos con otros sin importar las identidades ni las proporciones relativas de los gases componentes. La atmósfera es un ejemplo excelente. Como ejemplo adicional, cuando vertimos agua y gasolina en una botella, los dos líquidos permanecen como capas separadas. En contraste, el vapor de agua y los vapores de la gasolina que están sobre los líquidos forman una mezcla homogénea de gases. Las propiedades características de los gases se deben a que las moléculas individuales están relativamente alejadas unas de otras. Por ejemplo, en el aire que respiramos, las moléculas ocupan apenas cerca del 0.1% del volumen total; el resto es espacio vacío. Así, cada molécula se comporta en gran medida como si las otras no estuvieran presentes. Por consiguiente, los diferentes gases se comportan de forma similar, aunque se componen de moléculas distintas. En contraste, las moléculas individuales de un líquido están cerca unas de otras y ocupan tal vez el 70% del espacio total. Las fuerzas de atracción entre las moléculas mantienen junto el líquido.



### Ejercicios con el CD-ROM

Cianuro de hidrógeno, Cloruro de hidrógeno, Sulfuro de hidrógeno, Monóxido de carbono, Dióxido de carbono, Metano, Óxido nitroso, Dióxido de nitrógeno, Amoníaco, Dióxido de azufre

(Hydrogen Cyanide, Hydrogen Chloride, Hydrogen Sulfide, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Methane, Nitrous Oxide, Nitrogen Dioxide, Ammonia, Sulfur Dioxide)

**TABLA 10.1** Algunos compuestos comunes que son gases a temperatura ambiente

Fórmula	Nombre	Características
HCN	Cianuro de hidrógeno	Muy tóxico, tenue olor a almendras amargas
$H_2S$	Sulfuro de hidrógeno	Muy tóxico, olor de huevos podridos
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, incoloro, inodoro
$CO_2$	Dióxido de carbono	Incoloro, inodoro
$CH_4$	Metano	Incoloro, inodoro, inflamable
$C_2H_4$	Etileno	Incoloro; madura la fruta
$C_3H_8$	Propano	Incoloro; gas embotellado
$N_2O$	Óxido nitroso	Incoloro, olor dulce, gas de la risa
$NO_2$	Dióxido de nitrógeno	Tóxico, pardo rojizo, olor irritante
$NH_3$	Amoníaco	Incoloro, olor penetrante
$SO_2$	Dióxido de azufre	Incoloro, olor irritante

## 10.2 Presión

Entre las propiedades de un gas que son más fáciles de medir están su temperatura, volumen y presión. Por tanto, no debe extrañarnos que muchos de los primeros estudios de los gases se concentraron en las relaciones entre dichas propiedades. Ya estudiamos el volumen y la temperatura. ∞ (Sección 1.4) Consideremos ahora el concepto de presión.

En términos generales, **presión** comunica la idea de una fuerza, un empuje que tiende a mover otra cosa en cierta dirección. La presión  $P$  es, de hecho, la fuerza  $F$  que actúa sobre un área dada  $A$ :

$$P = \frac{F}{A} \quad [10.1]$$

Los gases ejercen una presión sobre cualquier superficie con la que están en contacto. Por ejemplo, el gas de un globo inflado ejerce una presión sobre la superficie interna del globo.

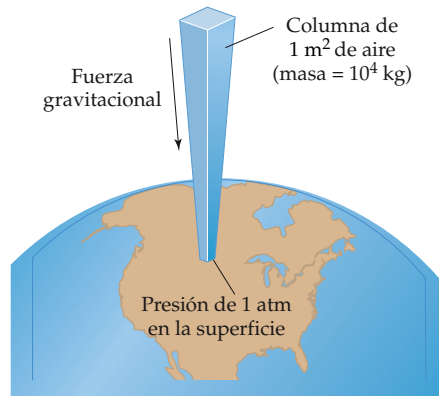
### Presión atmosférica y el barómetro

Los seres humanos, los cocos y las moléculas de nitrógeno tienen algo en común: experimentan una fuerza de atracción que tira de ellos hacia el centro de la Tierra. Cuando un coco se desprende de una palmera, por ejemplo, la fuerza de atracción gravitacional hace que acelere hacia la Tierra, aumentando su velocidad a medida que su energía potencial se convierte en energía cinética. ∞ (Sección 5.1) Los átomos y moléculas de la atmósfera también experimentan una atracción gravitacional. Sin embargo, debido a que las partículas de gas tienen una masa extremadamente pequeña, sus energías térmicas de movimiento vencen a las fuerzas gravitacionales y evitan que la atmósfera se amontone en una delgada capa en la superficie terrestre. No obstante, la gravedad opera y hace que la atmósfera en su totalidad ejerza una presión sobre la superficie, creando una presión atmosférica.

Podemos convencernos de la existencia de una presión atmosférica con una botella de plástico vacía del tipo que se usa para envasar agua o bebidas gaseosas. Si aplicamos succión a la boca de la botella vacía, lo más probable es que logremos que se aplaste un poco. Si rompemos el vacío parcial que hemos creado, la botella recuperará su forma original. ¿Qué hace que la botella se aplaste cuando se reduce la presión en su interior, aun lo poco que podemos reducirla con nuestros pulmones? La atmósfera está ejerciendo sobre el exterior de la botella una fuerza mayor que la fuerza que ejerce el aire del interior de la botella cuando se ha extraído parte del gas por succión.

Podemos calcular la magnitud de la presión atmosférica como sigue: La fuerza,  $F$ , ejercida por cualquier objeto es el producto de su masa,  $m$ , por su aceleración,  $a$ ; esto es,  $F = ma$ . La gravedad de la Tierra produce una aceleración de  $9.8 \text{ m/s}^2$ . ∞ (Sección 5.1) Imaginemos ahora una columna de aire con una sección transversal de  $1 \text{ m}^2$  que se extiende por toda la atmósfera. Esa columna tiene una masa de cerca de  $10,000 \text{ kg}$  (Figura 10.1 ▼). La fuerza ejercida por esta columna es

$$F = (10,000 \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2) = 1 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{m/s}^2 = 1 \times 10^5 \text{ N}$$

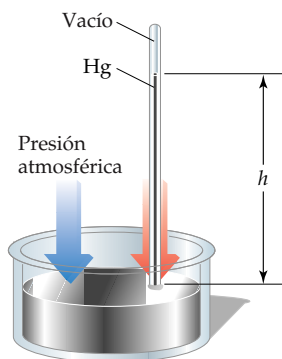


◀ **Figura 10.1** Ilustración de la forma en que la atmósfera terrestre ejerce presión sobre la superficie del planeta. La masa de una columna de atmósfera con un área transversal exacta de  $1 \text{ m}^2$  y que se extiende hasta la parte superior de la atmósfera ejerce una fuerza de  $1.01 \times 10^5 \text{ N}$ .

La unidad SI para la fuerza es  $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$  y se llama *newton* (N):  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ . La presión ejercida por la columna es la fuerza dividida entre su área de sección transversal,  $A$ :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1 \times 10^5 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = 1 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2 = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$$

La unidad SI de la presión es  $\text{N}/\text{m}^2$ ; se le dio el nombre de **pascal** (Pa) por Blaise Pascal (1623-1662), un matemático y científico francés:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2$ . Una unidad emparentada que a veces se usa para reportar presiones es el **bar**, que equivale a  $10^5 \text{ Pa}$ . La presión atmosférica en el nivel del mar es de unos 100 kPa o 1 bar. La presión atmosférica real en un lugar dado depende de las condiciones atmosféricas además de la altitud.



▲ **Figura 10.2** Barómetro de mercurio. La presión de la atmósfera sobre la superficie del mercurio (representada por la flecha azul) es igual a la presión de la columna de mercurio (flecha roja).

A principios del siglo XVII, era creencia general que la atmósfera no tenía peso. Evangelista Torricelli (1608-1647), un discípulo de Galileo, inventó el *barómetro* (Figura 10.2) sólo para demostrar lo contrario a esa idea. Un tubo de vidrio de más de 760 mm de largo cerrado en un extremo se llena por completo con mercurio y se invierte sobre un plato que contiene mercurio adicional. Se debe cuidar que no entre aire en el tubo. Parte del mercurio sale del tubo cuando éste se invierte, pero queda una columna de mercurio en él. Torricelli afirmó que la superficie de mercurio en el plato experimenta la fuerza, o peso, completa de la atmósfera terrestre. Dado que no hay aire (y por tanto no hay presión atmosférica) arriba del mercurio en el tubo, el mercurio es empujado hacia arriba en el tubo hasta que la presión en la base del tubo, debida a la masa de la columna de mercurio, equilibra la presión atmosférica. Así, la altura de la columna de mercurio es una medida de la presión de la atmósfera, y cambia cuando cambia la presión atmosférica.

La explicación propuesta por Torricelli enfrentó feroz oposición. Algunos decían que era imposible que hubiera un vacío en la parte alta del tubo, argumentando que “la naturaleza no permite el vacío”. Sin embargo, Torricelli también tenía partidarios. Blaise Pascal, por ejemplo, hizo que llevaran uno de los barómetros a la cima de Puy de Dome, una montaña volcánica en el centro de Francia, y comparó sus lecturas con un barómetro igual colocado al pie de la montaña. Al ascender el barómetro por la montaña, la altura de la columna de mercurio disminuía, como se esperaba, porque la cantidad de atmósfera que ejerce presión sobre la superficie disminuye a medida que uno sube. Estos experimentos y los realizados por otros científicos prevalecieron al final, por lo que la idea de que la atmósfera tiene peso logró aceptación después de muchos años.

La **presión atmosférica estándar**, que corresponde a la presión normal en el nivel del mar, es la presión suficiente para sostener una columna de mercurio de 760 mm de altura. En unidades SI, esta presión es igual a  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ . La presión atmosférica estándar define algunas unidades no SI comunes con que suelen expresarse las presiones de gases, como la **atmósfera** (atm) y el **milímetro de mercurio** (mm Hg). Esta última unidad también se denomina **torr**, en memoria de Torricelli.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa}$$

Cabe señalar que las unidades mm Hg y torr son equivalentes:  $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$ .

Por lo regular, expresaremos la presión de un gas en unidades de atm, Pa (o Kpa) o torr, por lo que es conveniente adquirir práctica en la conversión de presiones de gases de un conjunto de unidades al otro.

#### EJERCICIO TIPO 10.1

(a) Convierta 0.357 atm a torr. (b) Convierta  $6.6 \times 10^{-2}$  torr a atm. (c) Convierta 147.2 kPa a torr.

#### Solución

**Análisis:** En cada caso, nos dan la presión en una unidad y nos piden convertirla a otra unidad. Por tanto, nuestra tarea consiste en escoger las unidades de conversión apropiadas.

**Estrategia:** Para resolver problemas de este tipo podemos usar el análisis dimensional.

**Resolución:** (a) Convertimos atmósferas a torr con la ayuda del factor de conversión derivado de  $760 \text{ torr} = 1 \text{ atm}$ :

$$(0.357 \text{ atm}) \left( \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} \right) = 271 \text{ torr}$$

Observe que las unidades se cancelan como debe ser.

(b) Utilizamos la misma relación que en la parte (a). Para obtener las unidades que deben cancelarse, debemos usar el factor de conversión de la siguiente manera:

$$(6.6 \times 10^{-2} \text{ torr}) \left( \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \right) = 8.7 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

(c) La relación  $760 \text{ torr} = 101.325 \text{ kPa}$  nos permite escribir un factor de conversión apropiado para este problema:

$$(147.2 \text{ kPa}) \left( \frac{760 \text{ torr}}{101.325 \text{ kPa}} \right) = 1104 \text{ torr}$$

**Comprobación:** En cada caso, examinamos la magnitud de la respuesta y la comparamos con el valor inicial. El torr es una unidad mucho menor que la atmósfera, así que cabe esperar que la respuesta numérica sea mayor que la cantidad inicial en (a) y menor en (b). En (c), interviene una unidad menos conocida, kPa. El torr es casi 8 veces más pequeño que el kPa, así que la respuesta numérica en torr deberá ser mayor, como la que se obtuvo.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

En los países que utilizan el sistema métrico, como Canadá, la presión atmosférica en los informes del clima se da en unidades de kPa. Convierta una presión de 745 torr a kPa.

**Respuesta:** 99.3 kPa

Utilizamos diversos dispositivos para medir las presiones de los gases encerrados. Por ejemplo, usamos medidores de neumático para medir la presión del aire en las llantas de los automóviles y bicicletas. En los laboratorios, a veces utilizamos un dispositivo llamado *manómetro*, cuyo principio de operación es similar al del barómetro, como se ilustra en el EJERCICIO TIPO 10.2.

### EJERCICIO TIPO 10.2

Cierta día, el barómetro de un laboratorio indica que la presión atmosférica es de 764.7 torr. Una muestra de gas se coloca en un recipiente conectado a un manómetro de mercurio de extremo abierto, que se muestra en la figura 10.3. Se utiliza un metro para medir la altura del mercurio por encima de la base del manómetro. El nivel del mercurio en la rama abierta del manómetro tiene una altura medida de 136.4 mm, mientras que en la rama que está en contacto con el gas el nivel del mercurio tiene una altura de 103.8 mm. Calcule la presión del gas (a) en atmósferas; (b) en kPa.

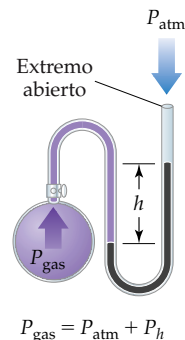
#### Solución

**Análisis:** Buscamos la presión del gas en el matraz. Sabemos que esta presión debe ser mayor que la atmosférica porque el nivel del manómetro en el lado del matraz es más bajo que en el lado abierto a la atmósfera, como indica la figura 10.3.

**Estrategia:** Nos dan la presión atmosférica (764.7 torr) y el hecho de que el nivel de mercurio en la rama del manómetro que está abierta a la atmósfera es más alto (136.4 mm) que en la rama que está en contacto con el gas encerrado (103.8 mm). Usaremos la diferencia de altura entre las dos ramas para obtener la cantidad en que la presión del gas excede la presión atmosférica ( $h$  en la figura 10.3). Para usar un manómetro de extremo abierto, es preciso conocer el valor de la presión atmosférica. Puesto que se emplea un manómetro de mercurio, la diferencia de alturas mide directamente la diferencia de presión en mm Hg o torr.

**Resolución:** (a) La presión del gas es igual a la presión atmosférica más la diferencia de altura entre las dos ramas del manómetro:

$$\begin{aligned} P_{\text{gas}} &= P_{\text{atm}} + (\text{diferencia de altura de ramas}) \\ &= 764.7 \text{ torr} + (136.4 \text{ torr} - 103.8 \text{ torr}) \\ &= 797.3 \text{ torr} \end{aligned}$$



▲ **Figura 10.3** Un manómetro, que a veces se usa en el laboratorio para medir presiones de gases cercanas a la presión atmosférica.



Ejercicios con el CD-ROM  
Manómetro  
(Manometer)



Ahora, convertimos la presión del gas a atmósferas:

$$P_{\text{gas}} = (797.3 \text{ torr}) \left( \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \right) = 1.049 \text{ atm}$$

(b) Para calcular la presión en kPa, usamos el factor de conversión entre atmósferas y kPa:

$$1.049 \text{ atm} \left( \frac{101.3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}} \right) = 106.3 \text{ kPa}$$

**Comprobación:** La presión calculada es un poco mayor que una atmósfera. Esto es razonable porque esperábamos que la presión en el matraz fuera mayor que la presión de la atmósfera que actúa sobre el manómetro, la cual es un poco mayor que una atmósfera estándar.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Convierta una presión de 0.975 atm a Pa y kPa.

**Respuesta:**  $98.8 \times 10^3$  Pa y 98.8 kPa



### Química y vida Presión arterial

El corazón humano bombea sangre a las partes del cuerpo a través de las arterias, y la sangre regresa al corazón a través de las venas. Cuando se mide la presión arterial de una persona, se informan dos valores, digamos 120/80 (120 sobre 80), que es una lectura normal. La primera medición es la *presión sistólica*, la presión máxima cuando el corazón está bombeando. La segunda es la *presión diastólica*, la presión cuando el corazón está en la parte de descanso de su ciclo de bombeo. Las unidades asociadas a estas mediciones de presión son torr.

La presión arterial se mide utilizando un medidor de presión conectado a una bolsa o funda cerrada llena de aire que se aplica al brazo como torniquete (Figura 10.4 ►). El medidor de presión puede ser un manómetro de mercurio o algún otro dispositivo. La presión del aire dentro de la funda se eleva mediante una pequeña bomba de mano hasta que rebasa la presión sistólica e impide el flujo de la sangre. A continuación, se reduce lentamente la presión de aire dentro de la funda hasta que la sangre apenas comienza a ser bombeada a través de la arteria, lo cual se detecta con la ayuda de un estetoscopio. En este punto, la presión dentro de la funda es igual a la presión que la sangre ejerce dentro de las arterias. La lectura del medidor da la presión sistólica. Acto seguido, la presión dentro de la funda se reduce aún más hasta que la sangre fluye libremente. La presión en este punto es la presión diastólica.



◀ **Figura 10.4** Medición de la presión arterial.

La *hipertensión* es la presencia de una presión arterial anormalmente alta. El criterio usual para la hipertensión es una presión arterial mayor que 140/90. La hipertensión aumenta significativamente la carga de trabajo sobre el corazón y también somete a esfuerzo las paredes de los vasos sanguíneos de todo el cuerpo. Estos efectos elevan el riesgo de aneurismas, ataques cardiacos y apoplejías.

## 10.3 Las leyes de los gases

Experimentos realizados con un gran número de gases revelan que se necesitan cuatro variables para definir la condición física, o *estado*, de un gas: temperatura,  $T$ , presión,  $P$ , volumen,  $V$  y la cantidad del gas, que suele expresarse como el número de moles,  $n$ . Las ecuaciones que expresan las relaciones entre  $T$ ,  $P$ ,  $V$  y  $n$  se conocen como *leyes de los gases*.



◀ **Figura 10.5** El volumen de gas en este globo meteorológico aumentará al ascender a las regiones altas de la atmósfera, donde la presión atmosférica es menor que en la superficie terrestre.

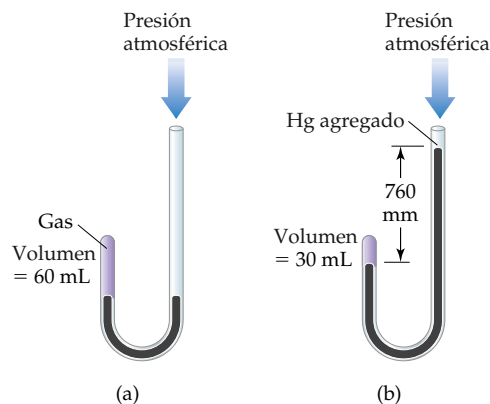
### La relación presión-volumen: ley de Boyle

Si se reduce la presión sobre un globo, éste se expande. Ésta es la razón por la que los globos meteorológicos se expanden a medida que se elevan en la atmósfera (Figura 10.5 ▲). Por otro lado, cuando un volumen de gas se comprime, la presión del gas aumenta. El químico británico Robert Boyle (1627-1691) fue el primero en investigar la relación entre la presión de un gas y su volumen.

Para realizar sus experimentos con gases, Boyle utilizó un tubo con forma de J como el que se muestra en la figura 10.6 ▼. Una cantidad de gas queda atrapada en el tubo detrás de una columna de mercurio. Boyle cambió la presión a la que estaba sometido el gas agregando mercurio al tubo, y observó que el volumen del gas disminuía al aumentar la presión. Por ejemplo, si se aumentaba al doble la presión, el volumen del gas se reducía a la mitad de su valor original.

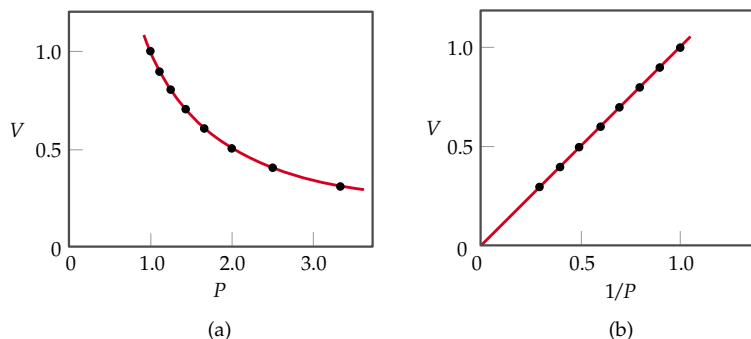
La **ley de Boyle**, que resume estas observaciones, dice que *el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión*. Cuando dos mediciones son inversamente proporcionales, una disminuye cuando la otra aumenta. La ley de Boyle se puede expresar en términos matemáticos así:

$$V = \text{constante} \times \frac{1}{P} \quad \text{o} \quad PV = \text{constante} \quad [10.2]$$



◀ **Figura 10.6** Ilustración del experimento de Boyle. En (a) el volumen del gas atrapado en el tubo en J es de 60 mL cuando la presión del gas es de 760 torr. Cuando se agrega mercurio adicional, como en (b), el gas atrapado se comprime. El volumen es de 30 mL cuando su presión total es de 1520 torr, lo que corresponde a la presión atmosférica más la presión ejercida por la columna de mercurio de 760 mm.

► **Figura 10.7** Curvas basadas en la ley de Boyle: (a) volumen contra presión; (b) volumen contra  $1/P$ .



El valor de la constante depende de la temperatura y de la cantidad de gas que hay en la muestra. La gráfica de  $V$  contra  $P$  de la figura 10.7(a) muestra el tipo de curva que se obtiene para una cantidad dada de gas a una temperatura fija. Se obtiene una relación lineal cuando se grafica  $V$  contra  $1/P$  [Figura 10.7(b)].

Pese a su sencillez, la ley de Boyle ocupa un lugar especial en la historia de la ciencia. Boyle fue el primero en efectuar una serie de experimentos en los que una variable se modificaba sistemáticamente para determinar el efecto sobre otra variable. Luego, los datos del experimento se utilizaron para establecer una relación empírica: una "ley". Vemos una aplicación de la ley de Boyle cada vez que respiramos. El volumen de los pulmones es controlado por la caja torácica, que se puede expandir y contraer, y por el diafragma, un músculo que está debajo de los pulmones. Hay una inhalación cuando la caja torácica se expande y el diafragma se mueve hacia abajo. Ambas acciones aumentan el volumen de los pulmones, lo que reduce la presión del gas dentro de ellos. Entonces, la presión atmosférica fuerza la entrada de aire en los pulmones hasta que la presión en su interior es otra vez igual a la presión atmosférica. La exhalación es el proceso inverso: la caja torácica se contrae y el diafragma se mueve hacia arriba, y ambas acciones reducen el volumen de los pulmones. El aumento de presión resultante expulsa el aire de los pulmones.

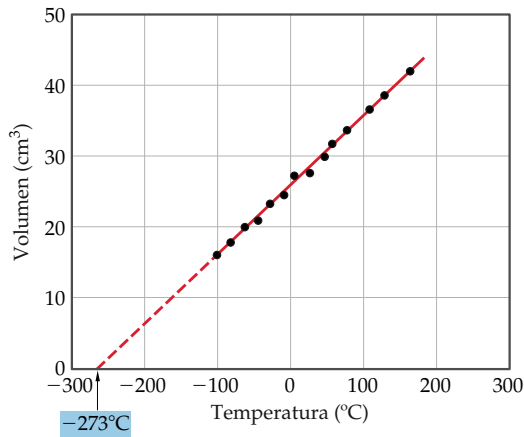
### La relación temperatura-volumen: ley de Charles

Los globos de aire caliente se elevan porque el aire se expande cuando se calienta. El aire caliente que está dentro del globo es menos denso que el aire frío del entorno a la misma presión. La diferencia de densidad hace que el globo ascienda. De forma similar, un globo se encoge si se le enfría, como se observa en la figura 10.8 ▼.

La relación entre el volumen de un gas y su temperatura fue descubierta en 1787 por el científico francés Jacques Charles (1746-1823). Charles observó que el volumen de una cantidad fija de gas a presión constante aumenta de forma lineal con la temperatura. En la figura 10.9 ► se muestran algunos datos representativos. Adviértase que la línea extrapolada (extendida) que se dibuja con guiones pasa por los  $-273^{\circ}\text{C}$ . Cabe señalar también que se predice que el gas tendrá un volumen de cero a esa temperatura. Sin embargo, esta condición nunca se realiza porque todos los gases se licúan o solidifican antes de alcanzar esta temperatura.

► **Figura 10.8** Cuando se vierte nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) sobre un globo, el gas que está dentro del globo se enfría y el volumen disminuye.





◀ **Figura 10.9** Volumen de un gas encerrado en función de la temperatura a presión constante. La línea interrumpida es una extrapolación a temperaturas en las que la sustancia ya no es gaseosa.

En 1848, William Thomson (1824-1907), un físico británico cuyo título era Lord Kelvin, propuso una escala de temperatura absoluta, ahora conocida como escala Kelvin. En esta escala, 0 K, que se llama *cero absoluto*, es igual a  $-273.15^{\circ}\text{C}$ . ∞ (Sección 1.4) En términos de la escala Kelvin, la **ley de Charles** se puede expresar como sigue: *el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a presión constante es directamente proporcional a su temperatura absoluta*. Así, la duplicación de la temperatura absoluta, digamos de 200 K a 400 K, hace que el volumen del gas aumente al doble. Matemáticamente, la ley de Charles tiene la siguiente forma:

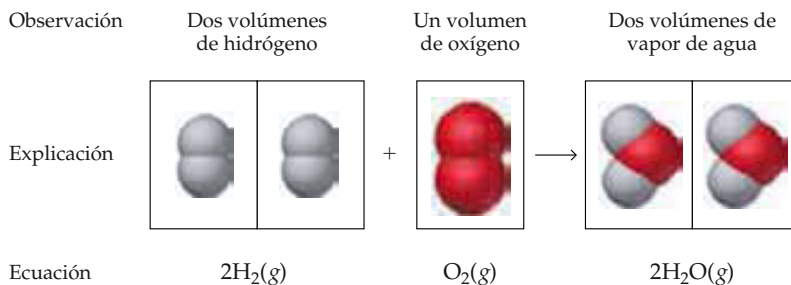
$$V = \text{constante} \times T \quad \text{o} \quad \frac{V}{T} = \text{constante} \quad [10.3]$$

El valor de la constante depende de la presión y de la cantidad de gas.

### La relación cantidad-volumen: ley de Avogadro

A medida que agregamos gas a un globo, éste se expande. El volumen de un gas depende no sólo de la presión y la temperatura, sino también de la cantidad de gas. La relación entre la cantidad de un gas y su volumen se deduce de los trabajos de Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1823) y Amadeo Avogadro (1776-1856).

Gay-Lussac es una de esas extraordinarias figuras en la historia de la ciencia que realmente podría calificarse como un aventurero. Estaba interesado en los globos más ligeros que el aire, y en 1804 realizó un ascenso a 23,000 ft, hazaña que estableció el récord de altitud durante varias décadas. Con objeto de controlar mejor los globos aerostáticos, Gay-Lussac realizó varios experimentos sobre las propiedades de los gases. En 1808, descubrió la *ley de los volúmenes de combinación*: a una presión y temperatura dadas, los volúmenes de gases que reaccionan entre sí están en proporciones de números enteros pequeños. Por ejemplo, dos volúmenes de hidrógeno gaseoso reaccionan con un volumen de oxígeno gaseoso para formar dos volúmenes de vapor de agua, como se muestra en la figura 10.10 ▼.



◀ **Figura 10.10** Observación experimental de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación, acompañada por la explicación de este fenómeno propuesta por Avogadro.

► **Figura 10.11** Comparación que ilustra la hipótesis de Avogadro. Cabe señalar que el helio gaseoso consiste en átomos de helio. Cada gas tiene el mismo volumen, temperatura y presión, y por ende contiene el mismo número de moléculas. Puesto que la masa de una molécula de una sustancia es diferente de la de una molécula de otra sustancia, las masas de gas contenidas en los tres recipientes son distintas.

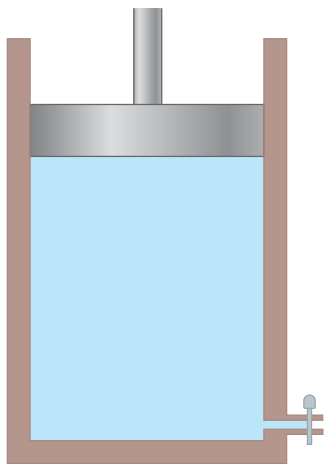
	He	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Volumen	22.4 L	22.4 L	22.4 L
Presión	1 atm	1 atm	1 atm
Temperatura	0°C	0°C	0°C
Masa del gas	4.00 g	28.0 g	16.0 g
Número de moléculas del gas	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$

Tres años después, Amadeo Avogadro (Sección 3.4) interpretó la observación de Gay-Lussac proponiendo lo que ahora se conoce como la **hipótesis de Avogadro: volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de moléculas**. Por ejemplo, se puede comprobar experimentalmente que 22.4 L de cualquier gas a 0°C y 1 atm contiene  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas de gas (es decir, 1 mol), como se muestra en la figura 10.11 ▲.

La **ley de Avogadro** es consecuencia de la hipótesis de Avogadro: *el volumen de un gas mantenido a temperatura y presión constantes es directamente proporcional al número de moles del gas*. Es decir,

$$V = \text{constante} \times n \quad [10.4]$$

Así, un aumento al doble del número de moles de gas hará que el volumen se duplique, si  $T$  y  $P$  permanecen constantes.



▲ **Figura 10.12** Cilindro con pistón y válvula de entrada de gas.

### EJERCICIO TIPO 10.3

Supongamos que tenemos un gas confinado en un pistón como en la figura 10.12 ◀. Considere los cambios siguientes: (a) Calentar el gas de 298 K a 360 K, manteniendo la posición actual del pistón. (b) Mover el pistón para reducir el volumen de gas de 1 L a 0.5 L. (c) Inyectar gas adicional por la válvula de entrada de gas. Indique si cada uno de estos cambios:

1. reduce la distancia media entre las moléculas
2. aumenta la presión del gas
3. aumenta la masa total de gas en el cilindro
4. aumenta el número de moles de gas presente

### Solución

**Análisis:** Necesitamos pensar en cómo cada cambio al sistema afecta a las moléculas de gas o a la condición en que existen.

**Estrategia:** Preguntaremos cómo cada uno de los cambios indicados podría afectar a las diferentes cantidades.

**Resolución:** (a) Calentar el gas sin permitir que el pistón se mueva no alterará el número de moléculas por unidad de volumen. Por tanto, la distancia entre las moléculas, la masa total de moléculas de gas y el número de moles de gas seguirán siendo los mismos. El aumento en la temperatura hará que aumente la presión. (b) Si movemos el pistón, comprimiéramos la misma cantidad de gas a un volumen más pequeño. El número total de moles de gas, y por tanto la masa total, no cambiará. Sin embargo, la distancia media entre las moléculas deberá disminuir porque el gas está confinado en un volumen menor y la presión aumentará. (c) Si se inyecta más gas en el cilindro mientras se mantienen constantes el volumen y la temperatura habrá que en el interior del cilindro haya más moléculas, y por tanto una mayor masa y un mayor número de moles de gas. La distancia media entre las moléculas deberá disminuir porque hay más moléculas por unidad de volumen. Por consiguiente, la presión aumentará.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El CO se oxida a CO<sub>2</sub> según la ecuación  $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g)$ . Si se mezclan 2 L de CO(g) con 2 L de O<sub>2</sub>(g), ¿qué volumen total se tendrá una vez que la reacción haya llegado a su término, suponiendo que no hay cambio en la temperatura y en la presión total?

**Respuesta:** 3 L

## 10.4 La ecuación del gas ideal

En la sección 10.3 examinamos tres leyes de los gases de importancia histórica, que describen las relaciones entre las cuatro variables  $P$ ,  $V$ ,  $T$  y  $n$ , las cuales definen el estado de un gas. Cada ley se obtuvo manteniendo constantes dos variables para ver cómo las otras dos se afectan mutuamente. Podemos expresar cada ley como una relación de proporcionalidad. Si utilizamos el signo  $\propto$ , que se lee “es proporcional a”, tenemos

$$\text{Ley de Boyle: } V \propto \frac{1}{P} \quad (n, T \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Charles: } V \propto T \quad (n, P \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Avogadro: } V \propto n \quad (P, T \text{ constantes})$$

Podemos combinar estas relaciones para escribir una ley de los gases más general:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Si llamamos  $R$  a la constante de proporcionalidad, obtenemos

$$V = R \left( \frac{nT}{P} \right)$$

Reacomodando, tenemos esta relación en su forma más conocida:

$$PV = nRT \quad [10.5]$$

Esta ecuación se conoce como la **ecuación del gas ideal**. Un **gas ideal** es un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se describe perfectamente con la ecuación del gas ideal.

El término  $R$  de la ecuación del gas ideal se denomina **constante de los gases**. El valor y las unidades de  $R$  dependen de las unidades de  $P$ ,  $V$ ,  $n$  y  $T$ . La temperatura *siempre* debe expresarse como temperatura absoluta. La cantidad de gas,  $n$ , normalmente se expresa en moles. Las unidades preferidas para la presión y el volumen suelen ser atm y litros, respectivamente. Sin embargo, podrían emplearse otras unidades. En casi todos los países fuera de Estados Unidos, la unidad de uso más común es la del SI, Pa (o kPa). En la tabla 10.2 ► se muestra el valor numérico de  $R$  en diversas unidades. Como vimos en el recuadro “Una perspectiva más detallada” sobre trabajo  $P$ - $V$  de la sección 5.3, el producto  $PV$  tiene las unidades de energía. Por tanto, las unidades de  $R$  pueden incluir calorías o joules. Al resolver problemas con la ecuación del gas ideal, las unidades de  $P$ ,  $V$ ,  $n$  y  $T$  deben concordar con las unidades de la constante de los gases. En este capítulo usaremos casi siempre el valor  $R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$  (cuatro cifras significativas) o  $0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$  (tres cifras significativas) siempre que utilicemos la ecuación del gas ideal, valores que son congruentes con las unidades de atm para presión. También es muy común usar el valor  $R = 8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ , congruente con las unidades de Pa para la presión.

Supongamos que tenemos 1.000 mol de un gas ideal a 1.000 atm y  $0.00^\circ\text{C}$  (273.15 K). Entonces, por la ecuación del gas ideal, el volumen del gas es:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(273.15 \text{ K})}{1.000 \text{ atm}} = 22.41 \text{ L}$$

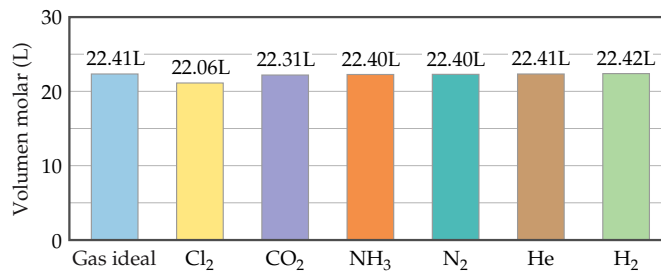
Las condiciones de  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm se denominan **temperatura y presión estándar (TPE)**. Muchas propiedades de los gases se tabulan para estas condiciones. El volumen que ocupa un mol de un gas ideal a TPE, 22.41 L, se denomina *volumen molar* de un gas ideal a TPE.

**TABLA 10.2** Valores numéricos de la constante de los gases,  $R$ , en diversas unidades

Unidades	Valor numérico
L-atm/mol-K	0.08206
J/mol-K <sup>a</sup>	8.314
cal/mol-K	1.987
m <sup>3</sup> -Pa/mol-K <sup>a</sup>	8.314
L-torr/mol-K	62.36

<sup>a</sup>Unidad SI.

► **Figura 10.13** Comparación de volúmenes molares a TPE del gas ideal y diversos gases reales.



La ecuación del gas ideal explica satisfactoriamente las propiedades de casi todos los gases en diversas circunstancias, pero no describe con exactitud los gases reales. Así, el volumen medido,  $V$ , en condiciones dadas de  $P$ ,  $n$  y  $T$  podría ser diferente del volumen calculado a partir de  $PV = nRT$ . Como ilustración, en la figura 10.13 ▲ se comparan los volúmenes molares medidos de gases reales a TPE con el volumen calculado de un gas ideal. Aunque estos gases reales no siguen con exactitud el comportamiento del gas ideal, las diferencias son tan pequeñas que podemos hacer caso omiso de ellas a menos que estemos realizando trabajos muy precisos. Hablaremos más acerca de las diferencias entre los gases reales y el gas ideal en la sección 10.9.

#### EJERCICIO TIPO 10.4

El carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , se descompone al calentarse para dar  $\text{CaO}(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Se descompone una muestra de  $\text{CaCO}_3$ , y el dióxido de carbono se capta en un matraz de 250 mL. Una vez que la descomposición ha llegado a su fin, el gas tiene una presión de 1.3 atm y una temperatura de 31°C. ¿Cuántos moles de  $\text{CO}_2$  gaseoso se generaron?

#### Solución

**Análisis:** Nos dan el volumen (250 mL), la presión (1.3 atm) y la temperatura (31°C) de una muestra de  $\text{CO}_2$  gaseoso y nos piden calcular el número de moles de  $\text{CO}_2$  que hay en la muestra.

**Estrategia:** Puesto que conocemos  $V$ ,  $P$  y  $T$ , podemos resolver la ecuación del gas ideal despejando la incógnita  $n$ .

**Resolución:** Al analizar y resolver problemas de la ley de los gases, resulta útil tabular la información dada y luego convertir los valores a unidades congruentes con las de  $R$  (0.0821 L-atm/mol-K). En este caso los valores dados son

$$P = 1.3 \text{ atm}$$

$$V = 250 \text{ mL} = 0.250 \text{ L}$$

$$T = 31^\circ\text{C} = (31 + 273) \text{ K} = 304 \text{ K}$$

Recuerde: *siempre debe usarse la temperatura absoluta al resolver la ecuación del gas ideal.*

Ahora reacomodamos la ecuación del gas ideal (Ecuación 10.5) para despejar  $n$ :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1.3 \text{ atm})(0.250 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(304 \text{ K})} = 0.013 \text{ mol CO}_2$$

**Comprobación:** Las unidades apropiadas se cancelan, lo que asegura que hemos reacomodado correctamente la ecuación del gas ideal y que hemos convertido a las unidades correctas.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Las pelotas de tenis suelen llenarse con aire o  $\text{N}_2$  gaseoso hasta una presión mayor que la atmosférica para que “reboten” más. Si una pelota dada tiene un volumen de 144 cm<sup>3</sup> y contiene 0.33 g de  $\text{N}_2(\text{g})$ , ¿qué presión hay dentro de la pelota a 24°C?

**Respuesta:** 2.0 atm



## Estrategias en química Cálculos en los que intervienen muchas variables

En química y en todos sus estudios de ciencias y matemáticas, el lector probablemente encontrará problemas en los que interviene cierto número de variables medidas experimentalmente, así como diferentes constantes físicas. En este capítulo encontraremos diversos problemas basados en la ecuación del gas ideal, la cual implica cuatro cantidades experimentales— $P$ ,  $V$ ,  $n$  y  $T$ —y una constante,  $R$ . Dependiendo del tipo de problema, podríamos tener que despejar cualquiera de las cuatro cantidades.

Para que no se le dificulte extraer la información necesaria de los problemas en los que intervienen muchas variables, sugerimos al lector seguir ciertos pasos al analizar, planear y resolver tales problemas:

1. *Tabule la información.* Lea los problemas con cuidado para determinar qué cantidad es la incógnita y qué cantidades se dan. Cada vez que se tope con un valor numérico, anótelos. En muchos casos, resulta útil construir una tabla con la información dada.

2. *Convierta a unidades congruentes.* Como hemos visto, es común utilizar diferentes unidades para expresar la misma cantidad. Asegúrese de que las cantidades se conviertan a las unidades correctas utilizando los factores de conversión apropiados. Al usar la ecuación del gas ideal, por ejemplo, normalmente usamos el valor de  $R$  que tiene unidades de L-atm/mol-K. Si nos dan una presión en torr, necesitaremos convertirla a atmósferas.

3. *Si una sola ecuación relaciona las variables, reacomode la ecuación despejando la incógnita.* Debemos sentirnos cómodos al usar álgebra para despejar la variable deseada de la ecuación. En el caso de la ecuación del gas ideal, usaremos todos los reacomodos algebraicos siguientes en una ocasión o en otra:

$$P = \frac{nRT}{V}; \quad V = \frac{nRT}{P}; \quad n = \frac{PV}{RT}; \quad T = \frac{PV}{nR}$$

4. *Aplice el análisis dimensional.* Lleve las unidades durante todo el cálculo. El empleo del análisis dimensional nos permite comprobar que hemos resuelto la ecuación correctamente. Si las unidades de las cantidades de la ecuación se cancelan como es debido para dar las unidades de la variable deseada, es muy probable que hayamos utilizado la ecuación correctamente.

Habrán ocasiones en las que no se den directamente valores para las variables necesarias. Más bien, se darán los valores de otras cantidades que pueden servir para determinar las variables requeridas. Por ejemplo, suponga que está tratando de usar la ecuación del gas ideal para calcular la presión de un gas. Le dan la temperatura del gas, pero no valores explícitos para  $n$  y  $V$ . Sin embargo, el problema dice que “la muestra de gas contiene 0.15 mol de gas por litro”. Podemos convertir este enunciado en la expresión

$$\frac{n}{V} = 0.15 \text{ mol/L}$$

Si despejamos la presión en la ecuación del gas ideal tenemos

$$P = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

Así, podemos resolver la ecuación aunque no contemos con valores específicos para  $n$  y  $V$ . Examinaremos la forma de utilizar la densidad y la masa molar de un gas de este modo en la sección 10.5.

Como hemos hecho hincapié continuamente, lo más importante que podemos hacer para adquirir habilidad en la resolución de problemas es practicar resolviendo los ejercicios de práctica y los ejercicios asignados del final de cada capítulo. Si utiliza procedimientos sistemáticos, como los aquí descritos, el lector deberá tener dificultades mínimas al resolver problemas en los que intervienen muchas variables.

## Relación entre la ecuación del gas ideal y las leyes de los gases

Las sencillas leyes de los gases que vimos en la sección 10.3, como la ley de Boyle, son casos especiales de la ecuación del gas ideal. Por ejemplo, si mantenemos constante la cantidad de gas y la temperatura,  $n$  y  $T$  tienen valores fijos. Por tanto, el producto  $nRT$  es el producto de tres constantes y debe ser una constante:

$$PV = nRT = \text{constante} \quad \text{o} \quad PV = \text{constante} \quad [10.6]$$

Así, tenemos la ley de Boyle. Vemos que si  $n$  y  $T$  son constantes, los valores individuales de  $P$  y  $V$  pueden cambiar, pero el producto  $PV$  debe permanecer constante.

Podemos usar la ley de Boyle para determinar cómo cambia el volumen de un gas cuando cambia su presión. Por ejemplo, si un cilindro metálico contiene 50.0 L de  $O_2$  gaseoso a 18.5 atm y 21°C, ¿qué volumen ocupará el gas si la temperatura se mantiene en 21°C mientras la presión se reduce a 1.00 atm? Dado que el producto  $PV$  es constante cuando un gas se mantiene a  $n$  y  $T$  constantes, sabemos que

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad [10.7]$$

donde  $P_1$  y  $V_1$  son valores iniciales y  $P_2$  y  $V_2$  son valores finales. Si dividimos ambos miembros de esta ecuación entre  $P_2$ , obtendremos el volumen final  $V_2$ :

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$$



Sustituyendo las cantidades dadas en esta ecuación obtenemos

$$V_2 = (50.0 \text{ L}) \left( \frac{18.5 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} \right) = 925 \text{ L}$$

La respuesta es razonable porque los gases se expanden cuando su presión se reduce.

De forma similar, podemos partir de la ecuación del gas ideal y deducir relaciones entre cualesquier otras dos variables,  $V$  y  $T$  (ley de Charles),  $n$  y  $V$  (ley de Avogadro) o  $P$  y  $T$ . El EJERCICIO TIPO 10.5 ilustra la forma de deducir y utilizar tales relaciones.

### EJERCICIO TIPO 10.5

La presión del gas dentro de una lata de aerosol es de 1.5 atm a 25°C. Suponiendo que el gas del interior obedece la ecuación del gas ideal, ¿cuál sería la presión si la lata se calentara a 450°C?

#### Solución

**Análisis:** Nos dan la presión y la temperatura del gas a 1.5 atm y 25°C y nos piden la presión a una temperatura más alta (450°C).

**Estrategia:** El volumen y el número de moles de gas no cambian, así que deberemos usar una relación que vincule a la presión con la temperatura. Si convertimos la temperatura a la escala Kelvin y tabulamos la información dada tenemos

	$P$	$T$
<b>Inicial</b>	1.5 atm	298 K
<b>Final</b>	$P_2$	723 K

**Resolución:** Para determinar la relación entre  $P$  y  $T$ , partimos de la ecuación del gas ideal y aislamos las cantidades que no cambian ( $n$ ,  $V$  y  $R$ ) en un miembro y las variables ( $P$  y  $T$ ) en el otro:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante}$$

Dado que el cociente  $P/T$  es constante, podemos escribir

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

donde los subíndices 1 y 2 representan los estados inicial y final, respectivamente. Si reacomodamos para despejar  $P_2$  y sustituimos los valores dados obtenemos

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = (1.5 \text{ atm}) \left( \frac{723 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 3.6 \text{ atm}$$

**Comprobación:** Esta respuesta es intuitivamente razonable: aumentar la temperatura de un gas hace que su presión aumente. Este ejemplo pone de manifiesto la razón por las que las latas de aerosoles llevan una advertencia respecto a que no deben incinerarse.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Un tanque grande para almacenar gas natural está dispuesto de modo que la presión se mantiene en 2.20 atm. En un frío día decembrino en el que la temperatura es de  $-15^\circ\text{C}$  ( $4^\circ\text{F}$ ), el volumen de gas en el tanque es de 28,500 ft<sup>3</sup>. Calcule el volumen de la misma cantidad de gas en un cálido día de julio en el que la temperatura es de  $31^\circ\text{C}$  ( $88^\circ\text{F}$ ).

**Respuesta:** 33,600 ft<sup>3</sup>

A menudo enfrentamos la situación en que  $P$ ,  $V$  y  $T$  cambian para un número fijo de moles de gas. Puesto que  $n$  es constante en estas circunstancias, la ecuación del gas ideal da

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$$

Si representamos las condiciones iniciales y finales de presión, temperatura y volumen con los subíndices 1 y 2, respectivamente, podemos escribir:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad [10.8]$$

### EJERCICIO TIPO 10.6

Un globo inflado tiene un volumen de 6.0 L en el nivel del mar (1.0 atm) y se le permite ascender hasta que la presión es de 0.45 atm. Durante el ascenso, la temperatura del gas baja desde 22°C hasta -21°C. Calcule el volumen del globo en su altitud final.

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos determinar un nuevo volumen de una muestra de gas en una situación en la que cambian tanto la presión como la temperatura.

**Estrategia:** Procedamos otra vez con la conversión de las temperaturas a la escala Kelvin y la tabulación de la información dada.

	$P$	$V$	$T$
<b>Inicial</b>	1.0 atm	6.0 L	295 K
<b>Final</b>	0.45 atm	$V_2$	252 K

Dado que  $n$  es constante, podemos usar la ecuación 10.8.

**Resolución:** Reacomodando para despejar  $V_2$  obtenemos

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} = (6.0 \text{ L}) \left( \frac{1.0 \text{ atm}}{0.45 \text{ atm}} \right) \left( \frac{252 \text{ K}}{295 \text{ K}} \right) = 11 \text{ L}$$

**Comprobación:** El resultado parece razonable. Adviértase que el cálculo implica multiplicar el volumen inicial por un cociente de presiones y un cociente de temperaturas. Intuitivamente, esperaremos que la disminución de la presión haga que el volumen aumente. Asimismo, la reducción de la temperatura hace que el volumen disminuya. Cabe señalar que la diferencia de presiones es más drástica que la de temperaturas. Por tanto, cabe esperar que el efecto del cambio de presión predomine en la determinación del volumen final, y así sucede.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Una muestra de 0.50 mol de oxígeno gaseoso está encerrada a 0°C en un cilindro con un pistón móvil como el de la figura 10.12. El gas tiene una presión inicial de 1.0 atm. A continuación, el gas se comprime con el pistón hasta que su volumen final es la mitad del volumen inicial. La presión final del gas es de 2.2 atm. Calcule la temperatura final del gas en grados Celsius.

**Respuesta:** 27°C

## 10.5 Otras aplicaciones de la ecuación del gas ideal

La ecuación del gas ideal puede servir para definir la relación entre la densidad de un gas y su masa molar, y para determinar los volúmenes de los gases formados o consumidos en reacciones químicas.

### Densidades de los gases y masa molar

Podemos encontrar muchas aplicaciones de la ecuación del gas ideal en la medición y cálculo de las densidades de los gases. La densidad tiene unidades de masa por unidad de volumen. Podemos acomodar la ecuación de los gases para tener moles por unidad de volumen.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$



Ejercicios con el CD-ROM  
Densidad de los gases  
(Density of Gases)



▲ **Figura 10.14** El CO<sub>2</sub> gaseoso de un extintor de incendios es más denso que el aire. El CO<sub>2</sub> se enfría considerablemente al salir del tanque; esta temperatura baja condensa el vapor de agua del aire y forma una niebla blanca que acompaña al CO<sub>2</sub> incoloro.

Tenga presente que  $n/V$  tiene unidades de moles por litro. Supongamos que se multiplican ambos miembros de la ecuación por la masa molar,  $\mathcal{M}$ , que es el número de gramos que hay en un mol de una sustancia:

$$\frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.9]$$

El producto de las cantidades  $n/V$  y  $\mathcal{M}$ , es igual a la densidad en g/L, como puede verse por sus unidades:

$$\frac{\text{moles}}{\text{litro}} \times \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} = \frac{\text{gramos}}{\text{litro}}$$

Así, la densidad,  $d$ , del gas está dada por la expresión de la derecha en la ecuación 10.9:

$$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.10]$$

A partir de la ecuación 10.10, es evidente que la densidad de un gas depende de su presión, masa molar y temperatura. Cuanto mayor es la masa molar y la presión, más denso es el gas; cuanto más alta es la temperatura a una presión dada, menos denso es el gas. Aunque los gases forman mezclas homogéneas sin importar su identidad, un gas menos denso estará arriba de uno más denso en ausencia de agitación. Por ejemplo, el CO<sub>2</sub> tiene una masa molar más alta que el N<sub>2</sub> o el O<sub>2</sub>, y por tanto es más denso que el aire. Cuando se libera CO<sub>2</sub> de un extintor de fuego a base de CO<sub>2</sub>, como se muestra en la figura 10.14 ◀, el gas cubre el fuego e impide la llegada de O<sub>2</sub> al material combustible. El hecho de que un gas caliente sea menos denso que uno más frío explica por qué el aire caliente se eleva. La diferencia entre las densidades del aire caliente y frío es el principio de la sustentación de los globos aerostáticos, y también es la causa de muchos fenómenos meteorológicos, como la formación de grandes nubarrones durante las tormentas de rayos.

#### EJERCICIO TIPO 10.7

Calcule la densidad del vapor de tetracloruro de carbono a 714 torr y 125°C.

#### Solución

**Análisis:** Para obtener la densidad, dadas la temperatura y la presión, necesitamos usar la ecuación 10.10

**Estrategia:** Para poder usar la ecuación 10.10, necesitamos convertir las cantidades requeridas a las unidades apropiadas. La masa molar del CCl<sub>4</sub> es de 12.0 + (4)(35.5) = 154.0 g/mol. Debemos convertir la temperatura a la escala Kelvin y la presión a atmósferas.

**Resolución:** Utilizando la ecuación 10.10 tenemos

$$d = \frac{(714 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr})(154.0 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(398 \text{ K})} = 4.43 \text{ g/L}$$

**Comprobación:** Si dividimos la masa molar (g/mol) entre la densidad (g/L), nos quedan L/mol. El valor numérico es aproximadamente 154/4.4 = 35. Esto es razonable para el volumen molar de un gas calentado a 125°C a una presión cercana a la atmosférica.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La masa molar media de la atmósfera en la superficie de Titán, la luna más grande de Saturno, es de 28.6 g/mol. La temperatura de la superficie es de 95 K, y la presión es de 1.6 atm. Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la densidad de la atmósfera de Titán.

**Respuesta:** 5.9 g/L

La ecuación 10.10 puede reacomodarse para despejar la masa molar de un gas:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \quad [10.11]$$

Así, podemos usar la densidad de un gas medida experimentalmente para determinar la masa molar de sus moléculas, como se muestra en el EJERCICIO TIPO 10.8.

**EJERCICIO TIPO 10.8**

Se efectúa una serie de mediciones para determinar la masa molar de un gas desconocido. Primero, se evacua un matraz grande y se determina su masa, que es de 134.567 g. A continuación, se llena el matraz con el gas hasta una presión de 735 torr a 31°C y se vuelve a determinar la masa, que ahora es de 137.456 g. Por último, el matraz se llena con agua a 31°C y se vuelve a pesar; su masa es ahora de 1067.9 g. (La densidad del agua a esta temperatura es de 0.997 g/mL.) Suponiendo que la ecuación del gas ideal es válida para este caso, calcule la masa molar del gas desconocido.

**Solución**

**Análisis:** Nos dan datos de masa, temperatura y presión del gas, y nos piden calcular su masa molar.

**Estrategia:** Necesitamos usar la información de masa proporcionada para calcular el volumen del recipiente y la masa del gas que contiene. Con estos valores, calcularemos la densidad del gas y aplicaremos la ecuación 10.11 para calcular la masa molar del gas.

**Resolución:** La masa del gas es la diferencia entre la masa del matraz lleno del gas y la masa del matraz vacío (evacuado):

$$137.456 \text{ g} - 134.567 \text{ g} = 2.889 \text{ g}$$

El volumen del gas es igual al volumen de agua que el matraz puede contener. El volumen de agua se calcula a partir de su masa y su densidad. La masa del agua es la diferencia entre las masas del matraz lleno y vacío:

$$1067.9 \text{ g} - 134.567 \text{ g} = 933.3 \text{ g}$$

Al reacomodar la ecuación de densidad ( $d = m/V$ ), obtenemos

$$V = \frac{m}{d} = \frac{(933.3 \text{ g})}{(0.997 \text{ g/mL})} = 936 \text{ mL}$$

Ahora que conocemos la masa del gas (2.889 g) y su volumen (936 mL), podemos calcular su densidad:

$$2.889 \text{ g}/0.936 \text{ L} = 3.09 \text{ g/L}$$

Después de convertir la presión a atmósferas y la temperatura a kelvins, podremos usar la ecuación 10.11 para calcular la masa molar:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{dRT}{P} \\ &= \frac{(3.09 \text{ g/L})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(304 \text{ K})}{(735/760) \text{ atm}} = 79.7 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

**Comprobación:** Las unidades son las correctas y el valor de masa molar obtenido es razonable para una sustancia que es gaseosa a una temperatura cercana a la ambiente.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la masa molar promedio del aire seco, si tiene una densidad de 1.17 g/L a 21°C y 740.0 torr.

**Respuesta:** 29.0 g/mol

**Volúmenes de gases en reacciones químicas**

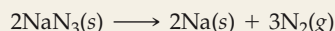
Es importante entender las propiedades de los gases porque éstos a veces son reactivos o productos en las reacciones químicas. Por esta razón, es común tener que calcular los volúmenes de gases consumidos o producidos en reacciones. Hemos visto que los coeficientes de las ecuaciones químicas balanceadas nos dan las cantidades relativas (en moles) de los reactivos y productos de una reacción. El número de moles de un gas, a su vez, está relacionado con  $P$ ,  $V$  y  $T$ .



Ejercicios con el CD-ROM  
Bolsas de aire  
(Air Bags)

**EJERCICIO TIPO 10.9**

Las bolsas de aire de seguridad de los automóviles se inflan con nitrógeno gaseoso generado por la rápida descomposición de azida de sodio,  $\text{NaN}_3$ :



Si una bolsa de aire tiene un volumen de 36 L y debe llenarse con nitrógeno gaseoso a una presión de 1.5 atm a una temperatura de 26.0°C, ¿cuántos gramos de  $\text{NaN}_3$  deberán descomponerse?

**Solución**

**Análisis:** Este problema tiene varios pasos. Nos dan datos para el  $\text{N}_2$  gaseoso (volumen, presión y temperatura) y la ecuación química para la reacción en la que se genera el  $\text{N}_2$ . Debemos usar esta información para calcular el número de gramos necesarios para obtener el  $\text{N}_2$  necesario.

**Estrategia:** Necesitamos usar los datos del gas y la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de  $N_2$  gaseoso que deberán formarse para que la bolsa de aire funcione correctamente. Después, podremos usar la ecuación balanceada para determinar el número de moles de  $NaN_3$ . Por último, convertiremos los moles de  $NaN_3$  a gramos.

**Resolución:** El número de moles de  $N_2$  está dado por

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.15 \text{ atm})(36 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(299 \text{ K})} = 1.7 \text{ mol } N_2$$

Ahora podemos usar los coeficientes de la ecuación balanceada para calcular el número de moles de  $NaN_3$ .

$$(1.7 \text{ mol } N_2) \left( \frac{2 \text{ mol } NaN_3}{3 \text{ mol } N_2} \right) = 1.1 \text{ mol } NaN_3$$

Por último, utilizamos la masa molar de  $NaN_3$  para convertir moles de  $NaN_3$  en gramos:

$$(1.1 \text{ mol } NaN_3) \left( \frac{65.0 \text{ g } NaN_3}{1 \text{ mol } NaN_3} \right) = 72 \text{ g } NaN_3$$

**Comprobación:** La mejor manera de verificar nuestra estrategia es asegurarse de que las unidades se cancelen correctamente en cada paso del cálculo, para dar las unidades correctas en la respuesta: g.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

En el primer paso del proceso industrial para producir ácido nítrico, el amoníaco reacciona con oxígeno en presencia de un catalizador apropiado para formar óxido nítrico y vapor de agua:



¿Cuántos litros de  $NH_3(g)$  a  $850^\circ\text{C}$  y  $5.00 \text{ atm}$  se requieren para reaccionar con  $1.00 \text{ mol}$  de  $O_2(g)$  en esta reacción?

**Respuesta:** 14.8 L



## La química en acción Tuberías de gas

Pocos tenemos conocimiento de la extensa red de tuberías subterráneas que subyacen el mundo desarrollado. Se usan tuberías para desplazar enormes cantidades de líquidos y gases a distancias considerables. Por ejemplo, el gas natural (metano) producido en los gigantescos yacimientos de Siberia se transporta por tubería a Europa Occidental. El gas natural de Argelia se lleva a Italia a través de una tubería de 120 cm de diámetro y 2500 km de longitud que cruza el fondo del Mar Mediterráneo a profundidades de hasta 600 m. En Estados Unidos, los sistemas de tuberías consisten en líneas troncales (tubos de gran diámetro para el transporte a larga distancia) y ramales de menor diámetro y menor presión para el transporte local hacia y desde las troncales.

En esencia, todas las sustancias que son gases a TPE se transportan comercialmente por tubería, incluidos el amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, cloro, etano, helio, hidrógeno y metano. Sin embargo, el gas que en mayor volumen se transporta, por mucho, es el gas natural. Este gas, rico en metano, se obtiene de pozos de petróleo y de gas y se procesa para separarlo de partículas, agua y diversas impurezas gaseosas como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Luego, el gas se comprime a presiones que van desde 3.5 MPa (35 atm) hasta 10 MPa (100 atm), dependiendo de la edad y el diámetro de la tubería. (Figura 10.15 ►) Las tuberías de larga distancia tienen un diámetro aproximado de 40 cm y están hechas de acero. La presión se mantiene mediante grandes estaciones compresoras a lo largo de la tubería, situadas a intervalos de 50 a 100 millas.

En la figura 5.24 vimos que el gas natural es una importante fuente de energía para Estados Unidos. Para satisfacer esta deman-

da, el metano se debe transportar desde los pozos de origen regados por todo Estados Unidos y Canadá, hasta todos los rincones del país. La red total de tuberías para el transporte de gas natural en Estados Unidos tiene una longitud aproximada de  $6 \times 10^5 \text{ km}$ , y sigue creciendo. Estados Unidos se ha dividido en siete regiones. El volumen total de gas que puede suministrarse cada día a esas siete regiones rebasa los  $2.7 \times 10^{12} \text{ L}$  (medido a TPE), lo que equivale a casi 100,000 millones de pies cúbicos por día. El volumen de las tuberías mismas sería totalmente insuficiente para manejar las enormes cantidades de gas natural que se introducen al sistema y se sacan de él continuamente. Por ello, se utilizan instalaciones subterráneas de almacenamiento, como grutas de sal y otras formaciones naturales, para guardar grandes cantidades de gas.



▲ **Figura 10.15** Estación de rebombeo de gas natural.

## 10.6 Mezclas de gases y presiones parciales

Hasta aquí sólo hemos considerado el comportamiento de gases puros, los que consisten en una sola sustancia en el estado gaseoso. ¿Cómo tratamos los gases compuestos por una mezcla de dos o más sustancias distintas? Mientras estudiaba las propiedades del aire, John Dalton (Sección 2.1) observó que *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera presente solo*. La presión ejercida por un componente dado de una mezcla de gases se denomina **presión parcial** de ese gas, y la observación de Dalton se conoce como **ley de Dalton de las presiones parciales**.

Si  $P_t$  es la presión total y  $P_1, P_2, P_3$ , etc., son las presiones parciales de los gases de la mezcla, podemos escribir la ley de Dalton como sigue:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad [10.12]$$

Esta ecuación implica que el comportamiento de cada gas de una mezcla es independiente del de los demás, como podemos ver por el análisis siguiente: Sean  $n_1, n_2, n_3$ , etc., los números de moles de cada uno de los gases de la mezcla, y sea  $n_t$  el número total de moles de gas ( $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ ).

Si cada uno de los gases obedece la ecuación del gas ideal, podemos escribir

$$P_1 = n_1 \left( \frac{RT}{V} \right), \quad P_2 = n_2 \left( \frac{RT}{V} \right), \quad P_3 = n_3 \left( \frac{RT}{V} \right), \quad \text{etcétera.}$$

Todos los gases de la mezcla están a la misma temperatura y ocupan el mismo volumen; por tanto, sustituyendo en la ecuación 10.12, obtenemos

$$P_t = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = n_t \left( \frac{RT}{V} \right) \quad [10.13]$$

Es decir, la presión total a temperatura y volumen constantes está determinada por el número total de moles de gas presentes, sea que dicho total represente una sola sustancia o una mezcla.



Ejercicios con el CD-ROM  
Presiones parciales  
(Partial Pressures)

### EJERCICIO TIPO 10.10

Una mezcla gaseosa hecha con 6.00 g de  $O_2$  y 9.00 g de  $CH_4$  se coloca en un recipiente de 15.0 L a  $0^\circ C$ . Calcule la presión parcial de cada gas y la presión total en el recipiente.

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos calcular la presión de dos gases distintos en el mismo volumen.

**Estrategia:** Puesto que el comportamiento de cada gas es independiente, podemos calcular la presión que cada uno ejercería si el otro no estuviera presente.

**Resolución:** Primero debemos convertir la masa de cada gas a moles:

$$n_{O_2} = (6.00 \text{ g } O_2) \left( \frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2} \right) = 0.188 \text{ mol } O_2$$

$$n_{CH_4} = (9.00 \text{ g } CH_4) \left( \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.0 \text{ g } CH_4} \right) = 0.563 \text{ mol } CH_4$$

Ahora podemos usar la ecuación del gas ideal para calcular la presión parcial de cada gas:

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V} = \frac{(0.188 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15.0 \text{ L}} = 0.281 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} RT}{V} = \frac{(0.563 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15.0 \text{ L}} = 0.841 \text{ atm}$$

Según la ley de Dalton (Ecuación 10.12), la presión total en el recipiente es la suma de las presiones parciales:

$$P_t = P_{O_2} + P_{CH_4} = 0.281 \text{ atm} + 0.841 \text{ atm} = 1.122 \text{ atm}$$

**Comprobación:** Es recomendable hacer estimaciones burdas, aunque no parezca necesario para verificar una respuesta. En este caso, una presión aproximada de 1 atm parece correcta para una mezcla de cerca de 0.2 moles de  $O_2$  (6/32) y un poco más de 0.5 moles de  $CH_4$  (9/16), juntos en un volumen de 15 L, porque un mol de gas ideal a 1 atm de presión y  $0^\circ C$  ocupa aproximadamente 22 L.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la presión total ejercida por una mezcla de 2.00 g de  $H_2$  y 8.00 g de  $N_2$  a 273 K en un recipiente de 10.0 L.

**Respuesta:** 2.86 atm

## Presiones parciales y fracciones molares

Puesto que cada gas de una mezcla tiene un comportamiento independiente, es fácil relacionar la cantidad de un gas en una mezcla con su presión parcial. Para un gas ideal,  $P = nRT/V$ , así que podemos escribir

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1 RT/V}{n_t RT/V} = \frac{n_1}{n_t} \quad [10.14]$$

El cociente  $n_1/n_t$  se denomina fracción molar del gas 1, que denotamos con  $X_1$ . La **fracción molar**,  $X$ , es un número adimensional que expresa la relación entre el número de moles de un componente y el número total de moles de la mezcla. Podemos reacomodar la ecuación 10.14 para dar

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t}\right)P_t = X_1 P_t \quad [10.15]$$

Así, la presión parcial de un gas en una mezcla es su fracción molar multiplicada por la presión total.

Por ejemplo, la fracción molar del  $N_2$  en aire es 0.78 (esto es, el 78% de las moléculas del aire son moléculas de  $N_2$ ). Si la presión barométrica total es de 760 torr, la presión parcial del  $N_2$  es

$$P_{N_2} = (0.78)(760 \text{ torr}) = 590 \text{ torr}$$

Este resultado es intuitivamente razonable: dado que el  $N_2$  constituye el 78% de la mezcla, contribuye con el 78% de la presión total.

### EJERCICIO TIPO 10.11

Un estudio de los efectos de ciertos gases sobre el crecimiento de las plantas requiere una atmósfera sintética formada por 1.5% mol de  $CO_2$ , 18.0% mol de  $O_2$  y 80.5% mol de Ar. **(a)** Calcule la presión parcial del  $O_2$  en la mezcla si la presión total de la atmósfera debe ser de 745 torr. **(b)** Si esta atmósfera se debe contener en un espacio de 120 L a 295 K, ¿cuántos moles de  $O_2$  se necesitan?

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos determinar el número de moles de  $O_2$  necesarios para crear una atmósfera sintética, dada su composición porcentual.

**Estrategia:** Calcularemos la presión parcial del  $O_2$  y luego calcularemos el número de moles de  $O_2$  que ocupan 120 L a esa presión.

**Resolución:** **(a)** El porcentaje en moles no es sino la fracción molar multiplicada por 100. Por tanto, la fracción molar del  $O_2$  es de 0.180. Utilizando la ecuación 10.15, tenemos

$$P_{O_2} = (0.180)(745 \text{ torr}) = 134 \text{ torr}$$

**(b)** Tabulando las variables dadas y convirtiéndolas a las unidades apropiadas, tenemos

$$P_{O_2} = (134 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 0.176 \text{ atm}$$

$$V = 120 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = ?$$

$$R = 0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$T = 295 \text{ K}$$

Despejando  $n_{O_2}$  de la ecuación del gas ideal tenemos

$$n_{O_2} = P_{O_2}\left(\frac{V}{RT}\right) = (0.176 \text{ atm})\frac{120 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(295 \text{ K})} = 0.872 \text{ mol}$$

**Comprobación:** Las unidades son congruentes y la respuesta parece tener el orden de magnitud correcto.

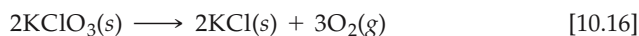
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Con base en los datos obtenidos por el *Voyager 1*, los científicos han estimado la composición de la atmósfera de Titán, la luna más grande de Saturno. La presión total en la superficie de Titán es de 1220 torr. La atmósfera consiste en 82% mol de  $N_2$ , 12% mol de Ar y 6.0% mol de  $CH_4$ . Calcule la presión parcial de cada uno de estos gases en la atmósfera de Titán.

**Respuesta:**  $1.0 \times 10^3$  torr  $N_2$ ,  $1.5 \times 10^2$  torr Ar y 73 torr  $CH_4$

**Obtención de gases sobre agua**

Un experimento que se efectúa con cierta frecuencia como práctica de laboratorio implica determinar el número de moles de gas obtenidos de una reacción química. A veces, el gas se obtiene sobre agua. Por ejemplo, el clorato de potasio sólido,  $KClO_3$ , se puede descomponer calentándolo en un tubo de ensayo en un aparato como el que se muestra en la figura 10.16 ▼. La ecuación balanceada para la reacción es

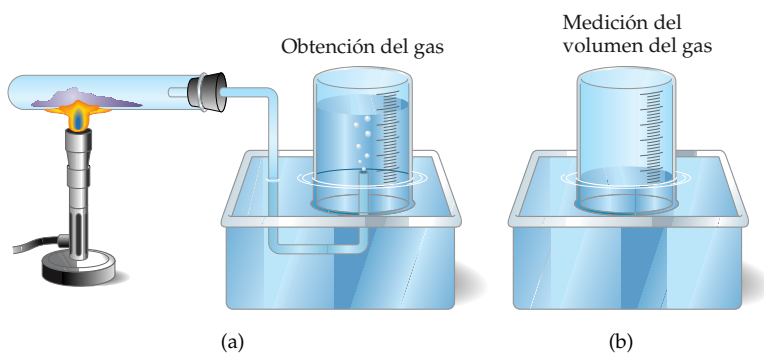


El oxígeno gaseoso es recolectado en una botella que inicialmente está llena de agua y se ha invertido en una bandeja con agua.

El volumen del gas obtenido se mide levantando o bajando la botella lo suficiente para que los niveles del agua dentro y fuera de la botella sean iguales. Cuando se satisface esta condición, la presión dentro de la botella es igual a la presión atmosférica exterior. La presión total en el interior es la suma de la presión del gas obtenido y la presión del vapor de agua en equilibrio con el agua líquida:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{gas}} + P_{H_2O} \quad [10.17]$$

La presión ejercida por el vapor de agua,  $P_{H_2O}$ , a diversas temperaturas se muestra en el Apéndice B.



◀ **Figura 10.16** (a) Obtención de un gas sobre agua. (b) Una vez que se ha obtenido el gas, la botella se levanta o baja de modo que la altura del agua dentro del recipiente de captación sea la misma que la del agua afuera del recipiente. La presión total de los gases dentro del recipiente es entonces igual a la presión atmosférica.

**EJERCICIO TIPO 10.12**

Una muestra de  $KClO_3$  se descompone parcialmente (Ecuación 10.16) y produce  $O_2$  gaseoso que se captura sobre agua como en la figura 10.16. El volumen de gas obtenido es de 0.250 L a  $26^\circ C$  y una presión total de 765 torr. (a) ¿Cuántos moles de  $O_2$  se obtienen? (b) ¿Cuántos gramos de  $KClO_3$  se descompusieron?

**Solución**

**Análisis:** Primero necesitamos calcular el número de moles de  $O_2$  gaseoso en un recipiente que también contiene un segundo gas (vapor de agua). Después, usaremos la estequiometría de la reacción para calcular el número de moles de  $KClO_3$  que se descompusieron.



(a) **Estrategia:** Si tabulamos la información presentada, veremos que se dan valores para  $V$  y  $T$ . Para poder calcular la incógnita,  $n_{\text{O}_2}$ , también necesitamos conocer la presión del  $\text{O}_2$  en el sistema. Por tanto, lo primero que necesitamos determinar es la presión parcial del  $\text{O}_2$  (g) en la mezcla de  $\text{O}_2$  y vapor de agua que está sobre ésta.

**Resolución:** La presión parcial del  $\text{O}_2$ (g) es la diferencia entre la presión total, 765 torr, y la presión del vapor de agua a  $26^\circ\text{C}$ , 25 torr (Apéndice B):

$$P_{\text{O}_2} = 765 \text{ torr} - 25 \text{ torr} = 740 \text{ torr}$$

Podemos usar la ecuación del gas ideal para despejar el número de moles de  $\text{O}_2$ , que nos da

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}V}{RT} = \frac{(740 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr})(0.250 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(299 \text{ K})} = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

(b) **Estrategia:** Podemos usar la ecuación química balanceada para determinar el número de moles de  $\text{KClO}_3$  descompuestos a partir del número de moles de  $\text{O}_2$  formados, y luego convertir los moles de  $\text{KClO}_3$  en gramos de  $\text{KClO}_3$ .

**Resolución:** A partir de la ecuación 10.16, tenemos que  $2 \text{ mol KClO}_3 \approx 3 \text{ mol O}_2$ . La masa molar de  $\text{KClO}_3$  es de  $122.6 \text{ g/mol}$ . Por tanto, podemos convertir los moles de  $\text{O}_2$  que encontramos en la parte (a) a moles de  $\text{KClO}_3$  y gramos de  $\text{KClO}_3$ :

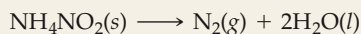
$$(9.92 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2) \left( \frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} \right) \left( \frac{122.6 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} \right) = 0.811 \text{ g KClO}_3$$

**Comprobación:** Como siempre, nos aseguramos de que las unidades se cancelen debidamente en los cálculos. Además, el número de moles de  $\text{O}_2$  y  $\text{KClO}_3$  parecen razonables, en vista del pequeño volumen de gas obtenido.

**Comentario:** Muchos compuestos químicos que reaccionan con agua y vapor de agua se degradarían al exponerse a un gas húmedo. Es por ello que, en los laboratorios de investigación, es común secar los gases haciéndolos pasar sobre una sustancia que absorbe agua (un *desecante*), como el sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ . Los cristales de sulfato de calcio se venden como desecante con el nombre comercial Drierite™.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El nitrito de amonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , se descompone al calentarse para formar  $\text{N}_2$  gaseoso:



Cuando una muestra de  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  se descompone en un tubo de ensayo, como en la figura 10.16, se obtienen 511 mL de  $\text{N}_2$  gaseoso sobre agua a  $26^\circ\text{C}$  y una presión total de 745 torr. ¿Cuántos gramos de  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  se descompusieron?

**Respuesta:** 1.26 g

## 10.7 Teoría cinética-molecular

La ecuación del gas ideal describe *cómo* se comportan los gases, pero no explica *por qué* se comportan como lo hacen. ¿Por qué se expande un gas cuando se calienta a presión constante? ¿O por qué aumenta su presión cuando el gas se comprime a temperatura constante? Para entender las propiedades físicas de los gases, necesitamos un modelo que nos ayude a visualizar lo que sucede con las partículas del gas cuando cambian las condiciones experimentales, como la presión o cambio de temperatura. Un modelo así, conocido como la **teoría cinética-molecular**, se desarrolló a lo largo de un periodo de unos 100 años, que culminó en 1857 cuando Rudolf Clausius (1822-1888) publicó una forma completa y satisfactoria de la teoría.

La teoría cinética-molecular (la teoría de las moléculas en movimiento) se resume con los enunciados siguientes:

1. Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que están en continuo movimiento aleatorio. (Empleamos aquí la palabra *molécula* para designar la partícula más pequeña de cualquier gas; algunos gases, como los gases nobles, consisten en átomos individuales.)
2. El volumen de todas las moléculas del gas es insignificante en comparación con el volumen total en el que está contenido el gas.



Ejercicios con el CD-ROM  
Energía cinética de las moléculas  
de un gas  
(Kinetic Energy of Gas  
Molecules)

- Las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del gas son insignificantes.
- Se puede transferir energía entre las moléculas durante los choques, pero la energía cinética *promedio* de las moléculas no cambia con el tiempo, en tanto la temperatura del gas permanezca constante. Dicho de otro modo, los choques son perfectamente elásticos.
- La energía cinética *promedio* de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A cualquier temperatura dada, las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética *promedio*.

La teoría cinética-molecular nos permite entender tanto la presión como la temperatura en un nivel molecular. La presión de un gas se debe a los choques de las moléculas contra las paredes del recipiente, como se muestra en la figura 10.17 ►. La magnitud de la presión depende tanto de la frecuencia como de la fuerza con que las moléculas chocan con las paredes.

La temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética *promedio* de sus moléculas. Si dos gases distintos están a la misma temperatura, sus moléculas tienen la misma energía cinética *promedio*. Si la temperatura absoluta de un gas aumenta al doble (digamos de 200 K a 400 K), la energía cinética *promedio* de sus moléculas aumenta también al doble. Así, el movimiento molecular aumenta al aumentar la temperatura.

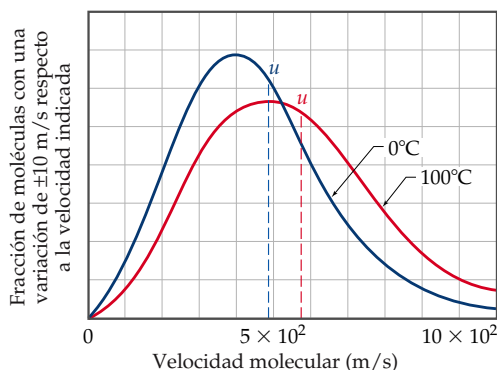
Aunque las moléculas de una muestra de gas tienen una energía cinética *promedio* y por ende una velocidad *promedio*, las moléculas individuales se mueven con muy diversas velocidades. Las moléculas en movimiento experimentan frecuentes choques con otras moléculas. La cantidad de movimiento se conserva en cada choque, pero una de las moléculas que chocaron podría salir desviada a alta velocidad mientras que la otra casi se para. El resultado es que, en cualquier instante, las moléculas tienen una gama muy amplia de velocidades. En la figura 10.18 ▼ se ilustra la distribución de las velocidades moleculares para el nitrógeno gaseoso a 0°C (línea azul) y a 100°C (línea roja). La curva indica la fracción de las moléculas que se mueven a cada velocidad. A temperaturas más altas, una fracción más grande de las moléculas se está moviendo a velocidades más altas; la curva de distribución se ha desplazado hacia velocidades más altas y por tanto hacia una energía cinética *promedio* más alta.

En la figura 10.18 también se muestra el valor de la **velocidad cuadrática media** (**velocidad rms**, por sus siglas en inglés),  $u$ , de las moléculas a cada temperatura. Esta cantidad es la velocidad de una molécula que posee la energía cinética *promedio*. La velocidad rms no es exactamente igual a la velocidad *media* (*promedio*), pero la diferencia entre las dos es pequeña.\*

\* Para ilustrar la diferencia entre velocidad rms y velocidad *promedio*, supongamos que tenemos cuatro objetos con velocidades de 4.0, 6.0, 10.0 y 12.0 m/s. Su velocidad *promedio* es  $\frac{1}{4}(4.0 + 6.0 + 10.0 + 12.0) = 8.0$  m/s. La velocidad rms,  $u$ , en cambio, es la raíz cuadrada del promedio de las velocidades de las moléculas elevadas al cuadrado:

$$\sqrt{\frac{1}{4}(4.0^2 + 6.0^2 + 10.0^2 + 12.0^2)} = \sqrt{74.0} = 8.6 \text{ m/s}$$

En el caso de un gas ideal, la velocidad *promedio* es igual a  $0.921 \times u$ . Así, la velocidad *promedio* es directamente proporcional a la velocidad rms, y de hecho las dos son casi iguales.



► **Figura 10.17** La presión de un gas se debe a los choques de las moléculas del gas contra las paredes de su recipiente.

▼ **Figura 10.18** Distribución de velocidades moleculares para nitrógeno a 0°C (línea azul) y 100°C (línea roja)

La velocidad rms es importante porque la energía cinética promedio de las moléculas de gas,  $\epsilon$ , está relacionada directamente con  $u^2$ :

$$\epsilon = \frac{1}{2} m u^2 \quad [10.18]$$

donde  $m$  es la masa de la molécula. La masa no cambia con la temperatura; por tanto, el incremento en la energía cinética promedio cuando aumenta la temperatura implica que la velocidad rms (y también la velocidad promedio) de las moléculas debe aumentar al aumentar la temperatura.

### Aplicación a las leyes de los gases

Las observaciones empíricas de las propiedades de los gases, expresadas en las diversas leyes de los gases, se pueden entender fácilmente en términos de la teoría cinética-molecular. Los ejemplos siguientes ilustran este punto:

1. *Efecto de un aumento de volumen a temperatura constante:* El hecho de que la temperatura se mantiene constante implica que la energía cinética promedio de las moléculas del gas no cambia. Esto, a su vez, implica que la velocidad rms de las moléculas,  $u$ , no cambia. Sin embargo, si el volumen aumenta, las moléculas se deberán mover distancias mayores entre choques. En consecuencia, habrá menos choques por unidad de tiempo contra las paredes del recipiente, y la presión disminuirá. Así, el modelo explica de forma sencilla la ley de Boyle.
2. *Efecto de un aumento de la temperatura a volumen constante:* Un aumento en la temperatura implica un aumento en la energía cinética promedio de las moléculas y, por tanto, un aumento en  $u$ . Si no hay cambio en el volumen, habrá más choques con las paredes por unidad de tiempo. Además, el cambio de ímpetu o cantidad de movimiento en cada choque aumenta (las moléculas golpean las paredes con mayor fuerza). Es así como el modelo explica el aumento en la presión que se observa.

#### EJERCICIO TIPO 10.13

Una muestra de  $O_2$  gaseoso que inicialmente está a TPE se comprime a un volumen más pequeño a temperatura constante. ¿Qué efecto tiene este cambio sobre (a) la energía cinética promedio de las moléculas de  $O_2$ ; (b) la velocidad promedio de las moléculas de  $O_2$ ; (c) el número total de choques de las moléculas de  $O_2$  con las paredes del recipiente en la unidad de tiempo; (d) el número de choques de las moléculas de  $O_2$  con un área unitaria de la pared del recipiente en la unidad de tiempo?

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos aplicar los conceptos de la teoría cinética-molecular a alguna situación en la que un gas se comprime a temperatura constante.

**Estrategia:** Determinaremos cómo se ve afectada cada una de las cantidades de (a)–(d) por el cambio de presión a volumen constante.

**Resolución:** (a) La energía cinética promedio de las moléculas de  $O_2$  sólo depende de la temperatura. La energía cinética promedio no cambia al comprimirse el  $O_2$  a temperatura constante. (b) Si la energía cinética promedio de las moléculas de  $O_2$  no cambia, la velocidad promedio permanece constante. (c) El número total de choques con las paredes del recipiente en la unidad de tiempo deberá aumentar porque las moléculas se están moviendo dentro de un volumen más pequeño, pero con la misma velocidad promedio que antes. En estas condiciones, deberán toparse con una pared con mayor frecuencia. (d) El número de colisiones con un área unitaria de la pared aumenta porque el número total de choques con las paredes es mayor y el área de las paredes es más pequeña que antes.

**Comprobación:** En un ejercicio conceptual de este tipo, no hay respuesta numérica que verificar. En realidad, verificamos nuestro razonamiento al tiempo que resolvemos el problema.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cómo cambia la velocidad rms de las moléculas de  $N_2$  en una muestra de gas por (a) un aumento en la temperatura; (b) un aumento en el volumen de la muestra; (c) el mezclado con una muestra de Ar a la misma temperatura?

**Respuestas:** (a) aumenta; (b) ningún efecto; (c) ningún efecto



### Una perspectiva más detallada La ecuación del gas ideal

Partiendo de los postulados de la teoría cinética-molecular, es posible deducir la ecuación del gas ideal. En vez de seguir los pasos de la deducción, consideremos en términos un tanto cualitativos cómo podría obtenerse dicha ecuación. Como hemos visto, la presión es fuerza por unidad de área.  $\infty$  (Sección 10.2) La fuerza total de los choques moleculares sobre las paredes y, por ende, la presión producida por esos choques, depende tanto de la fuerza con que las moléculas golpean las paredes (impulso impartido por choque) como de la frecuencia con que ocurren los choques:

$P \propto$  impulso impartido por choque  $\times$  frecuencia de choques

Para una molécula que viaja a la velocidad rms,  $u$ , el impulso impartido por un choque con una pared depende del momentum de la molécula; es decir, depende del producto de su masa y su velocidad,  $mu$ . La frecuencia de choques es proporcional tanto al número de moléculas por unidad de volumen,  $n/V$ , como a su velocidad,  $u$ . Si hay más moléculas en un recipiente, habrá choques más frecuentes con las paredes del recipiente. Al aumentar la velocidad molecular o disminuir el volumen del recipiente, el tiempo requerido para que las moléculas recorran la distancia de una pared a la otra se reduce, y las moléculas chocan con mayor frecuencia con las paredes. Así, tenemos

$$P \propto mu \times \frac{n}{V} \times u \propto \frac{nm u^2}{V} \quad [10.19]$$

Dado que la energía cinética promedio,  $\frac{1}{2}mu^2$ , es proporcional a la temperatura, tenemos  $mu^2 \propto T$ . Al hacer esta sustitución en la ecuación 10.19 obtenemos

$$P \propto \frac{n(mu^2)}{V} \propto \frac{nT}{V} \quad [10.20]$$

Convirtamos ahora el signo de proporcionalidad en un signo de igual expresando  $n$  como el número de moles de gas; luego, insertamos una constante de proporcionalidad:  $R$ , la constante molar de los gases:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad [10.21]$$

Esta expresión es la ecuación del gas ideal.

Un eminente matemático suizo, Daniel Bernoulli (1700-1782), concibió un modelo para los gases que era prácticamente equivalente al modelo de la teoría cinética. A partir de este modelo, Bernoulli dedujo la ley de Boyle y la ecuación del gas ideal. Éste fue uno de los primeros ejemplos en las ciencias del desarrollo de un modelo matemático a partir de un conjunto de supuestos, o enunciados hipotéticos. Sin embargo, y a pesar de su eminencia, se hizo caso omiso de los trabajos de Bernoulli sobre este tema, hasta que fueron redescubiertos cien años después por Clausius y otros. No se le tomó en cuenta porque contradecía las creencias populares. Por ejemplo, su idea de que el calor es una medida de la energía de movimiento no fue aceptada porque chocaba con la entonces popular (e incorrecta) teoría del calórico para explicar el calor. Además, las ideas de Bernoulli eran incompatibles con el modelo de Isaac Newton para los gases (también incorrecto). Fue necesario que cayeran esos ídolos del pasado para que quedara libre el camino para la teoría cinética-molecular. La moraleja del relato es que la ciencia no es un camino recto que lleva de aquí a "la verdad". El camino es obra de seres humanos, así que zigzaguea.

## 10.8 Efusión y difusión moleculares

Según la teoría cinética-molecular, la energía cinética promedio de *cualquier* grupo de moléculas de gas,  $\frac{1}{2}mu^2$ , tiene un valor específico a una temperatura dada. Así, un gas compuesto por partículas ligeras, como He, tiene la misma energía cinética promedio que uno constituido por partículas mucho más pesadas, como Xe, siempre que los dos gases estén a la misma temperatura. La masa,  $m$ , de las partículas del gas más ligero es menor que la de las del gas más pesado. En consecuencia, las partículas del gas más ligero deben tener una velocidad rms mayor,  $u$ , que las partículas del más pesado. Podemos deducir de la teoría cinética-molecular una ecuación que expresa este hecho cuantitativamente:

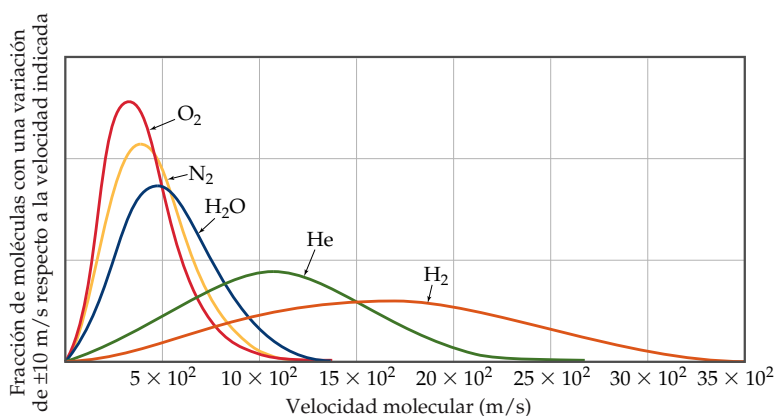
$$u = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \quad [10.22]$$

Dado que la masa molar,  $\mathcal{M}$ , aparece en el denominador, cuanto menor sea la masa de las moléculas del gas, mayor será la velocidad rms,  $u$ . En la figura 10.19  $\blacktriangleright$  se muestra la distribución de las velocidades moleculares para varios gases a 25°C. Obsérvese cómo se desplazan las distribuciones hacia las velocidades más altas para los gases con masa molar más pequeña.

► **Figura 10.19** Distribución de velocidades moleculares para diferentes gases a 25°C.



Ejercicios con el CD-ROM  
Fase gaseosa: distribución de Boltzmann  
(Gas Phase: Boltzmann Distribution)



#### EJERCICIO TIPO 10.14

Calcule la velocidad rms,  $u$ , de una molécula de  $N_2$  a 25°C.

#### Solución

**Análisis:** Los datos son la identidad del gas y la temperatura, las dos cantidades que necesitamos para calcular la velocidad rms.

**Estrategia:** Calcularemos la velocidad rms con la ecuación 10.22.

**Resolución:** Al usar la ecuación 10.22 debemos convertir todas las cantidades a unidades SI para que las unidades sean compatibles. También usaremos  $R$  en unidades de J/mol-K (Tabla 10.2) para que las unidades se cancelen correctamente:

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\mathcal{M} = 28.0 \text{ g/mol} = 28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol-K} = 8.314 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2\text{-mol-K} \quad \text{Estas unidades se siguen del hecho que } 1 \text{ J} = 1 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2$$

$$u = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2\text{-mol-K})(298 \text{ K})}{28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = 5.15 \times 10^2 \text{ m/s}$$

**Comentario:** Esto corresponde a una velocidad de 1150 mi/h. Puesto que el peso molecular promedio de las moléculas de aire es un poco mayor que el del  $N_2$ , la velocidad rms de las moléculas de aire es un poco más baja que la del  $N_2$ . La rapidez con que el sonido se propaga a través del aire es de alrededor de 350 m/s, lo cual es aproximadamente dos terceras partes de la velocidad rms promedio de las moléculas de aire.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la velocidad rms de un átomo de He a 25°C.

**Respuesta:**  $1.36 \times 10^3 \text{ m/s}$



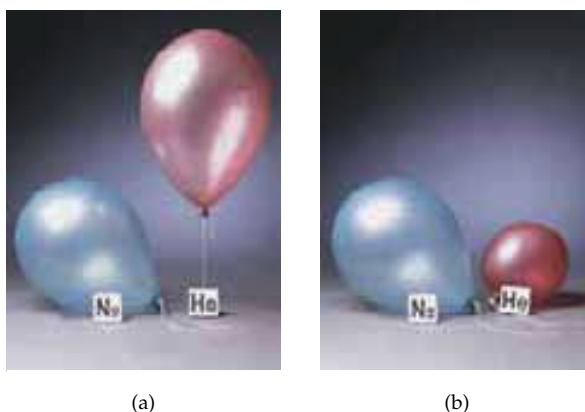
▲ **Figura 10.20** Efusión de una molécula de gas a través de un orificio diminuto. Las moléculas escapan de su recipiente hacia el espacio evacuado sólo cuando por casualidad pasan por el agujero.

La dependencia de las velocidades moleculares respecto a la masa tiene varias consecuencias interesantes. El primer fenómeno es la **efusión**, que es el escape de las moléculas de un gas a través de un agujero diminuto hacia un espacio evacuado, como se muestra en la figura 10.20 ◀. El segundo es la **difusión**, que es la dispersión de una sustancia dentro de un espacio o dentro de una segunda sustancia. Por ejemplo, las moléculas de un perfume se difunden dentro de una habitación.

#### Ley de efusión de Graham

En 1846, Thomas Graham (1805-1869) descubrió que la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar. Supongamos que tenemos dos gases a la misma temperatura y presión en recipientes con agujeros diminutos idénticos. Si las velocidades de efusión de las dos sustancias son  $r_1$  y  $r_2$ , y sus masas molares respectivas son  $\mathcal{M}_1$  y  $\mathcal{M}_2$ , la **ley de Graham** establece que:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad [10.23]$$



◀ **Figura 10.21** Los átomos o moléculas ligeros escapan a través de los poros de un globo con mayor frecuencia que los átomos o moléculas pesados. (a) Dos globos se llenan hasta el mismo volumen, uno con helio y el otro con nitrógeno. (b) Después de 48 h, el globo que se llenó con helio es más pequeño que el que se llenó con nitrógeno porque el helio escapa más rápidamente que el nitrógeno.

La ecuación 10.23 compara las *velocidades* de efusión de dos gases distintos en condiciones idénticas, e indica que el gas más ligero efunde más rápidamente.

La figura 10.20 ilustra el fundamento de la ley de Graham. La única forma en que una molécula puede escapar de su recipiente es pasando a través del agujero. Cuanto mayor sea la velocidad con que se mueven las moléculas, mayor será la probabilidad de que una molécula acierte al agujero y escape por efusión. Esto implica que la velocidad de efusión es directamente proporcional a la velocidad rms de las moléculas. Dado que  $R$  y  $T$  son constantes, tenemos, por la ecuación 10.22,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{3RT/\mathcal{M}_1}{3RT/\mathcal{M}_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad [10.24]$$

Como cabe esperar por la ley de Graham, el helio escapa de recipientes a través de agujeros diminutos más rápidamente que otros gases de mayor peso molecular (Figura 10.21 ▲).

### EJERCICIO TIPO 10.15

Un gas desconocido que consta de moléculas diatómicas homonucleares efunde con una velocidad que es 0.355 veces la del  $O_2$  a la misma temperatura. Determine la identidad del gas desconocido.

#### Solución

**Análisis:** Nos dan información acerca de la velocidad relativa de efusión de un gas desconocido y nos piden hallar su masa molar. Por tanto, necesitamos relacionar velocidades relativas de efusión con masas molares relativas.

**Estrategia:** Podemos usar la ley de efusión de Graham, ecuación 10.23, para determinar la masa molar del gas desconocido. Si  $r_x$  y  $\mathcal{M}_x$  representan la velocidad de efusión y la masa molar del gas desconocido, la ecuación 10.23 puede escribirse así:

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{O_2}}{\mathcal{M}_x}}$$

**Resolución:** De la información dada,

$$r_x = 0.355 \times r_{O_2}$$

Entonces,

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = 0.355 = \sqrt{\frac{32.0 \text{ g/mol}}{\mathcal{M}_x}}$$

Ahora despejamos la masa molar desconocida,  $\mathcal{M}_x$ :

$$\frac{32.0 \text{ g/mol}}{\mathcal{M}_x} = (0.355)^2 = 0.126$$

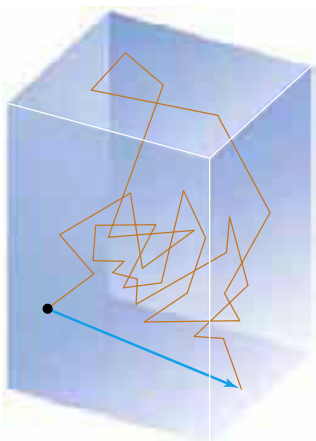
$$\mathcal{M}_x = \frac{32.0 \text{ g/mol}}{0.126} = 254 \text{ g/mol}$$

Se nos dice que el gas desconocido se compone de moléculas diatómicas homonucleares, así que debe tratarse de un elemento. La masa molar debe representar el doble del peso atómico de los átomos del gas desconocido. Concluimos que el gas desconocido es  $I_2$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la razón de las velocidades de efusión del  $N_2$  y el  $O_2$ ,  $r_{N_2}/r_{O_2}$ .

**Respuesta:**  $r_{N_2}/r_{O_2} = 1.07$



▲ **Figura 10.22** Ilustración esquemática de la difusión de una molécula de gas. Por claridad, no se muestran otras moléculas de gas en el recipiente. El camino de la molécula de interés comienza en el punto. Cada segmento de línea corto representa el recorrido entre choques. La flecha azul indica la distancia neta que la molécula recorre.

### Difusión y trayectoria libre media

La difusión, al igual que la efusión, es más rápida si las moléculas son ligeras que si son pesadas. De hecho, la razón de las velocidades de difusión de dos gases en condiciones experimentales idénticas se aproxima con la ley de Graham, ecuación 10.23. No obstante, los choques moleculares hacen que la difusión sea más complicada que la efusión.

Por la escala horizontal de la figura 10.19, es evidente que las velocidades de las moléculas son muy altas. Por ejemplo, la velocidad promedio del  $N_2$  a temperatura ambiente es de 515 m/s (1854 km/h). No obstante, sabemos que si alguien abre un frasco de perfume en un extremo de una habitación, pasará algún tiempo — tal vez unos cuantos minutos — antes de que pueda detectarse el olor en el otro extremo. La difusión de los gases es mucho más lenta que las velocidades moleculares a causa de los choques de las moléculas.\* Estos choques ocurren con mucha frecuencia en un gas a presión atmosférica — unas  $10^{10}$  veces por segundo para cada molécula. Se dan choques porque las moléculas de un gas real tienen volumen finito.

Debido a los choques moleculares, la dirección de movimiento de una molécula de gas cambia constantemente. Por tanto, la difusión de una molécula de un punto a otro consiste en muchos segmentos rectos cortos, pues los choques la zarandean en direcciones al azar, como se muestra en la figura 10.22 ◀. Primero, la molécula se mueve en una dirección, luego en otra; en un instante a alta velocidad, luego a baja velocidad.

\* La rapidez con que el perfume se desplaza de un lado a otro de una habitación también depende de qué tanto mezclado sufra el aire por los gradientes de temperatura y el movimiento de las personas. No obstante, incluso con la ayuda de estos factores, las moléculas tardan mucho más en cruzar la habitación de lo que cabría esperar por la velocidad rms sola.



### La química en acción Separaciones de gases

El hecho de que las moléculas más ligeras se mueven con una velocidad promedio más alta que las más pesadas tiene muchas consecuencias y aplicaciones interesantes. Por ejemplo, los esfuerzos por desarrollar la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial obligaron a los científicos a separar el isótopo de uranio  $^{235}U$ , relativamente poco abundante (0.7%), del  $^{238}U$ , mucho más abundante (99.3%). Esto se logró convirtiendo el uranio en un compuesto volátil,  $UF_6$ , que sublima a  $56^\circ C$ . El  $UF_6$  gaseoso se hacía pasar a través de barreras porosas. A causa de la longitud de los poros, no se trata de una efusión simple. No obstante, la dependencia respecto al peso molecular es prácticamente la misma. La pequeña diferencia de masa molar entre los compuestos de los dos isótopos hace que las moléculas se muevan con velocidades ligeramente distintas:

$$\frac{r_{235}}{r_{238}} = \sqrt{\frac{352.04}{349.03}} = 1.0043$$

Así, el gas que inicialmente aparecía en el lado opuesto de la barrera tenía un enriquecimiento muy pequeño de la molécula más ligera. El proceso de difusión se repetía miles de veces, y así se lograba una separación casi total de los dos isótopos de uranio.

La rapidez con que un gas atraviesa un medio poroso no siempre depende exclusivamente de la masa molecular del gas. Incluso interacciones débiles entre las moléculas del gas y las del medio poroso afectan la rapidez. Las interacciones moleculares atractivas reducen la rapidez con que una molécula de gas pasa a través de los angostos conductos del medio poroso.

La distancia promedio que una molécula recorre entre choques se denomina **trayectoria libre media**. La trayectoria libre media varía con la presión, como ilustra la analogía siguiente. Imagine que camina por un centro comercial. Si hay mucha gente en el lugar (presión alta), la distancia promedio que usted puede caminar sin toparse con otra persona es corta (trayectoria libre media corta). Si el centro comercial está vacío (baja presión), podrá caminar grandes distancias (trayectoria libre media larga) antes de toparse con alguien más. La trayectoria libre media de las moléculas de aire en el nivel del mar es de cerca de 60 nm ( $6 \times 10^{-6}$  cm). A una altitud de unos 100 km, donde la densidad del aire es mucho menor, la trayectoria libre media es de unos 10 cm, cerca de un millón de veces más larga que en la superficie terrestre.

## 10.9 Gases reales: desviaciones respecto al comportamiento ideal

Aunque la ecuación del gas ideal es una descripción muy útil de los gases, todos los gases reales desobedecen esa relación en cierta medida. El grado en que un gas real se aparta del comportamiento ideal puede verse reacomodando la ecuación del gas ideal:

$$\frac{PV}{RT} = n \quad [10.25]$$

Para un mol de gas ideal ( $n = 1$ ) la cantidad  $PV/RT$  es igual a 1 a todas las presiones. En la figura 10.23 ▼ se grafica  $PV/RT$  en función de  $P$  para un mol de varios gases distintos. A presiones elevadas, la desviación respecto al comportamiento ideal ( $PV/RT = 1$ ) es grande y diferente para cada gas. Por tanto, los gases reales no se comportan idealmente cuando la presión es alta. Sin embargo, a presiones bajas (usualmente por debajo de 10 atm) la desviación respecto al comportamiento ideal es pequeña y podemos usar la ecuación del gas ideal sin generar errores graves.

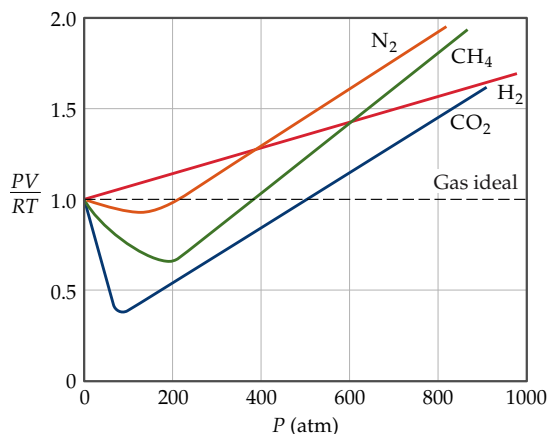
La desviación respecto al comportamiento ideal también depende de la temperatura. En la figura 10.24 ▼ se muestran curvas de  $PV/RT$  vs.  $P$  para un mol de  $N_2$  a tres temperaturas distintas. Al aumentar la temperatura, las propiedades del gas se aproximan más y más a las del gas ideal. En general, las desviaciones respecto al comportamiento ideal aumentan al disminuir la temperatura, y se hacen significativas cerca de la temperatura en la que el gas se licua.



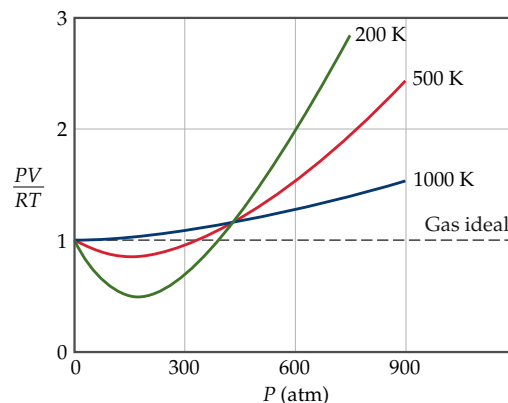
Ejercicios con el CD-ROM  
Difusión y efusión  
(Diffusion and Effusion)



Ejercicios con el CD-ROM  
Difusión de vapor de bromo  
(Diffusion of Bromine Vapor)



▲ **Figura 10.23**  $PV/RT$  vs. presión para un mol de diversos gases a 300 K. Los datos para el  $CO_2$  corresponden a una temperatura de 313 K porque el  $CO_2$  se licua a 300 K si la presión es elevada.



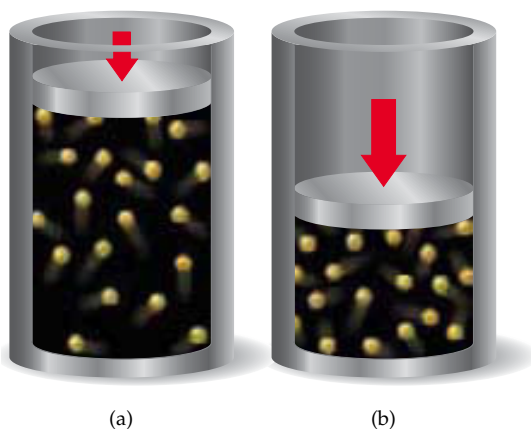
▲ **Figura 10.24**  $PV/RT$  vs. presión para un mol de nitrógeno gaseoso a tres temperaturas distintas. Al aumentar la temperatura, el gas se acerca más al comportamiento ideal.



► **Figura 10.25** Ilustración del efecto del volumen finito de las moléculas de gas sobre las propiedades de un gas real a presión elevada. En (a), a baja presión, el volumen de las moléculas del gas es pequeño en comparación con el volumen del recipiente. En (b), a alta presión, el volumen de las moléculas del gas es una fracción apreciable del espacio total disponible.



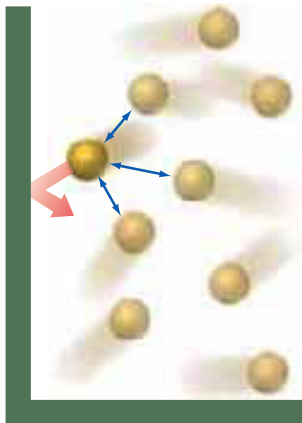
Ejercicios con el CD-ROM  
Gases reales  
(Real Gases)



Los supuestos básicos de la teoría cinética-molecular nos ayudan a entender por qué los gases reales se desvían respecto al comportamiento ideal. Se supone que las moléculas de un gas ideal no ocupan espacio y no ejercen atracciones entre sí. *Las moléculas reales, empero, sí tienen un volumen finito y sí se atraen.* Como se muestra en la figura 10.25 ▲, el espacio libre y desocupado en el que pueden moverse las moléculas es un poco menor que el volumen del recipiente. A presiones relativamente bajas, el volumen de las moléculas de gas es insignificante en comparación con el volumen del recipiente. Así, el volumen libre disponible para las moléculas es prácticamente todo el volumen del recipiente. Al aumentar la presión, empero, el espacio libre en el que las moléculas pueden moverse es una fracción más pequeña del volumen del recipiente. Es por ello que, en estas condiciones, el volumen de un gas tiende a ser un poco mayor que el predicho por la ecuación del gas ideal.

Además, las fuerzas de atracción entre las moléculas entran en acción a distancias cortas, como cuando las moléculas se encuentran apiñadas por la elevada presión. A causa de estas fuerzas de atracción, el impacto de una molécula dada contra la pared del recipiente se reduce. Si pudiéramos detener la acción en un gas, la posición de las moléculas podría semejar a la ilustración de la figura 10.26 ◀. La molécula que está a punto de hacer contacto con la pared experimenta las fuerzas atractivas de moléculas cercanas. Estas atracciones atenúan la fuerza con que la molécula golpea la pared. El resultado es que la presión es menor que la de un gas ideal. Este efecto disminuye  $PV/RT$ , como se aprecia en la figura 10.23. Cuando la presión es lo bastante alta, los efectos de volumen que hemos mencionado dominan y  $PV/RT$  aumenta.

La temperatura determina qué tan eficaces son las fuerzas de atracción entre las moléculas de los gases. Al enfriarse el gas, la energía cinética promedio disminuye, en tanto que las atracciones intermoleculares se mantienen constantes. En cierto sentido, el enfriamiento de un gas quita a las moléculas la energía que necesitan para vencer su influencia de atracción mutua. Los efectos de la temperatura que se muestran en la figura 10.24 ilustran este punto muy bien. Observe que, al aumentar la temperatura, la desviación negativa de  $PV/RT$  respecto al comportamiento de gas ideal desaparece. La diferencia que perdura a temperaturas elevadas se debe principalmente al efecto del volumen finito de las moléculas.



▲ **Figura 10.26** Efecto de las fuerzas de atracción intermoleculares sobre la presión que un gas ejerce sobre las paredes de su recipiente. La molécula que está a punto de chocar con la pared experimenta fuerzas de atracción de las moléculas cercanas, y su impacto sobre la pared se reduce. Las fuerzas de atracción sólo se vuelven significativas en condiciones de presión elevada, cuando la distancia media entre las moléculas es pequeña.

### La ecuación de van der Waals

Los ingenieros y científicos que trabajan con gases a alta presión no pueden utilizar, en muchos casos, la ecuación del gas ideal para predecir las propiedades de presión-volumen de los gases, porque las desviaciones respecto al comportamiento ideal son demasiado grandes. Una ecuación útil que se ha desarrollado para predecir el com-

portamiento de los gases reales fue propuesta por el científico holandés Johannes van der Waals (1837-1923).

La ecuación del gas ideal predice que la presión de un gas es

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (\text{gas ideal})$$

Van der Waals se percató de que, en el caso de un gas real, esta expresión tendría que corregirse por los dos efectos que hemos mencionado: el volumen finito que ocupan las moléculas del gas y las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas. Él introdujo dos constantes,  $a$  y  $b$ , para efectuar dichas correcciones:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad [10.26]$$

Corrección por el volumen de las moléculas      Corrección por las atracciones moleculares

El factor  $nb$  reduce el volumen, pues da cuenta del volumen finito que ocupan las moléculas del gas (Figura 10.25). La constante de van der Waals  $b$  es una medida del volumen real ocupado por un mol de moléculas del gas, y tiene unidades de L/mol. A su vez, el factor  $n^2a/V^2$  disminuye la presión; este factor da cuenta de las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas (Figura 10.26). La forma un tanto inusitada de esta corrección se debe a que las fuerzas de atracción entre pares de moléculas aumentan en proporción al cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen  $(n/V)^2$ . Por tanto, la constante de van der Waals  $a$  tiene unidades de  $\text{L}^2\text{-atm/mol}^2$ . La magnitud de  $a$  refleja la fuerza con que las moléculas del gas se atraen entre sí.

La ecuación 10.26 generalmente se reacomoda para dar esta forma de la **ecuación de van der Waals**:

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad [10.27]$$

Las constantes de van der Waals  $a$  y  $b$  son diferentes para cada gas. En la tabla 10.3 ▼ se dan los valores de estas constantes para varios gases. Adviértase que los valores tanto de  $a$  como de  $b$  generalmente aumentan al aumentar la masa molecular y al aumentar la complejidad de la estructura de la molécula. Las moléculas más grandes y masivas no sólo ocupan un volumen mayor, sino que también suelen tener fuerzas de atracción intermoleculares más grandes.

**TABLA 10.3** Constantes de van der Waals para moléculas de gas

Sustancia	$a$ ( $\text{L}^2\text{-atm/mol}^2$ )	$b$ (L/mol)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
CCl <sub>4</sub>	20.4	0.1383

**EJERCICIO TIPO 10.16**

Si 1.000 mol de un gas ideal se confina a 22.41 L a 0.0°C, ejerce una presión de 1.000 atm. Utilice la ecuación de van der Waals y las constantes de la tabla 10.3 para estimar la presión ejercida por 1.000 mol de Cl<sub>2</sub>(g) en 22.41 L a 0.0°C.

**Solución**

**Análisis:** La cantidad que debemos despejar es la presión. Puesto que usaremos la ecuación de van der Waals, deberemos identificar los valores apropiados para las constantes que aparecen en ella.

**Estrategia:** Utilizando la ecuación 10.26, tenemos

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

**Resolución:** Sustituyendo  $n = 1.000$  mol,  $R = 0.08206$  L-atm/mol-K,  $T = 273.2$  K,  $V = 22.41$  L,  $a = 6.49$  L<sup>2</sup>-atm/mol<sup>2</sup> y  $b = 0.0562$  L/mol:

$$P = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273.2 \text{ K})}{22.41 \text{ L} - (1.000 \text{ mol})(0.0562 \text{ L/mol})} - \frac{(1.000 \text{ mol})^2(6.49 \text{ L}^2\text{-atm/mol}^2)}{(22.41 \text{ L})^2}$$

$$= 1.003 \text{ atm} - 0.013 \text{ atm} = 0.990 \text{ atm}$$

**Comprobación:** Esperamos una presión no muy distinta de 1.000 atm, que sería el valor para un gas ideal, así que nuestra respuesta es muy razonable.

**Comentario:** Observe que el primer término, 1.003 atm, es la presión corregida por el volumen molecular. Este valor es más alto que el valor ideal, 1.000 atm, porque el volumen en el que las moléculas se pueden mover libremente es más pequeño que el volumen del recipiente, 22.41 L. Por ello, las moléculas chocan más frecuentemente con las paredes del recipiente. El segundo factor, 0.013 atm, es la corrección por las fuerzas intermoleculares. Las atracciones entre las moléculas reducen la presión a 0.990 atm. Por tanto, podemos concluir que las atracciones intermoleculares son la causa principal de la pequeña desviación del Cl<sub>2</sub>(g) respecto al comportamiento ideal en las condiciones experimentales postuladas.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Considere una muestra de 1.000 mol de CO<sub>2</sub>(g) confinada a un volumen de 3.000 L a 0.0°C. Calcule la presión del gas utilizando (a) la ecuación del gas ideal y (b) la ecuación de van der Waals.

**Respuestas:** (a) 7.473 atm; (b) 7.182 atm

**EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 10: SÍNTESIS DE CONCEPTOS**

El cianógeno, un gas altamente tóxico, se compone de 46.2% de C y 53.8% de N por masa. A 25°C y 751 torr, 1.05 g de cianógeno ocupa 0.500 L. (a) Determine la fórmula molecular del cianógeno. (b) Prediga su estructura molecular. (c) Prediga la polaridad del compuesto.

**Solución**

**Análisis:** Necesitamos determinar la fórmula molecular de un compuesto a partir de datos de análisis elemental y propiedades de la sustancia gaseosa. Por tanto, deberemos efectuar dos cálculos separados.

(a) **Estrategia:** Podemos usar la composición porcentual del compuesto para calcular su fórmula empírica. ∞ (Sección 3.5) Luego, podremos determinar la fórmula molecular comparando la masa de la fórmula empírica con la masa molar. ∞ (Sección 3.5)

**Resolución:** Para determinar la fórmula empírica, suponemos que tenemos una muestra de 100 g del compuesto y luego calculamos el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$\text{Moles de C} = (46.2 \text{ g C}) \left( \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 3.85 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de N} = (53.8 \text{ g N}) \left( \frac{1 \text{ mol N}}{14.01 \text{ g N}} \right) = 3.84 \text{ mol N}$$

Puesto que la proporción de moles de los dos elementos es prácticamente 1:1, la fórmula empírica es CN.

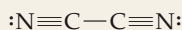
Para determinar la masa molar del compuesto, usamos la ecuación 10.11.

$$M = \frac{dRT}{p} = \frac{(1.05 \text{ g}/0.500 \text{ L})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})}{(751/760)\text{atm}} = 52.0 \text{ g/mol}$$

La masa molar asociada a la fórmula empírica, CN, es  $12.0 + 14.0 = 26.0 \text{ g/mol}$ . Si dividimos la masa molar del compuesto entre la de su fórmula empírica, obtendremos  $(52.0 \text{ g/mol})/(26.0 \text{ g/mol}) = 2.00$ . Por tanto, la molécula tiene el doble de átomos de cada elemento que la fórmula empírica, lo que da la fórmula molecular  $\text{C}_2\text{N}_2$ .

**(b) Estrategia:** Para determinar la estructura molecular de la sustancia, necesitamos determinar su estructura de Lewis. [∞ \(Sección 8.5\)](#). Después, podremos usar el modelo RPENV para predecir la estructura. [∞ \(Sección 9.2\)](#)

**Resolución:** La molécula tiene  $2(4) + 2(5) = 18$  electrones de la capa de valencia. Por prueba y error, buscamos una estructura de Lewis con 18 electrones de valencia en la que cada átomo tenga un octeto y en la que las cargas formales sean lo más bajas posible. La estructura siguiente satisface esos criterios:



(Esta estructura tiene cargas formales de cero en cada átomo.)

La estructura de Lewis muestra que cada átomo tiene dos dominios de electrones. (Cada nitrógeno tiene un par no enlazante de electrones y un triple enlace, mientras que cada carbono tiene un triple enlace y un enlace sencillo.) Por tanto, la geometría de dominio de electrones en torno a cada átomo es lineal, y esto hace que la molécula global sea lineal.

**(c) Estrategia:** Para determinar la polaridad de la molécula, es preciso examinar la polaridad de los enlaces individuales y la geometría global de la molécula.

**Resolución:** Dado que la molécula es lineal, cabe esperar que los dos dipolos creados por la polaridad del enlace carbono-nitrógeno se cancelen mutuamente y que la molécula no tenga ningún momento dipolar.

## Resumen y términos clave

**Sección 10.1** Las sustancias que son gases a temperatura ambiente suelen ser sustancias moleculares con masa molar baja. El aire, una mezcla formada principalmente por  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , es el gas más común con el que entramos en contacto. Algunos líquidos y sólidos también pueden existir en el estado gaseoso, y se conocen como **vapores**. Los gases son comprensibles, y se mezclan en todas las proporciones porque las moléculas que los constituyen están muy separadas entre sí.

**Sección 10.2** Para describir el estado o condición de un gas debemos especificar cuatro variables: presión ( $P$ ), volumen ( $V$ ), temperatura ( $T$ ) y cantidad de gas ( $n$ ). El volumen suele medirse en litros, la temperatura en kelvins y la cantidad de gas en moles. La **presión** es la fuerza por unidad de área, y se expresa en unidades SI como **pascuales**, Pa ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2 = 1 \text{ kg}/\text{m}\cdot\text{s}^2$ ). Una unidad emparentada, el **bar**, equivale a  $10^5 \text{ Pa}$ . En química se utiliza la **presión atmosférica estándar** para definir la **atmósfera** (atm) y el **torr** (también llamado milímetro de mercurio). Una presión de una atmósfera equivale a  $101.325 \text{ kPa}$  o  $760 \text{ torr}$ . Normalmente usamos un barómetro para medir la presión atmosférica. Podemos usar un manómetro para medir la presión de gases encerrados.

**Secciones 10.3 y 10.4** Los estudios han revelado varias leyes sencillas de los gases: para una cantidad constante de gas a temperatura constante, el volumen del gas es inversamente proporcional a la presión (**ley de Boyle**). Para una cantidad fija de gas a presión constante, el volumen del gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta (**ley de Charles**). Volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas (**hipótesis de Avogadro**). Para un gas a temperatura y presión constantes, el volumen del gas es directamente proporcional al número de moles del gas (**ley de Avogadro**). Cada una de estas leyes de los gases es un caso especial de la ecuación del gas ideal.

La **ecuación del gas ideal**,  $PV = nRT$ , es la ecuación de estado para un **gas ideal**. El término  $R$  en esta ecuación es la **constante de los gases**. Podemos utilizar la ecuación del gas ideal para calcular cómo cambia una variable cuando se modifica una o más de las otras variables. Casi todos los gases a presiones de alrededor de  $1 \text{ atm}$  y temperaturas de  $273 \text{ K}$  o más obedecen la ecuación del gas ideal con una aproximación razonable. Las condiciones de  $273 \text{ K}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) y  $1 \text{ atm}$  se conocen como **temperatura y presión estándar** (TPE).

**Secciones 10.5 y 10.6** Utilizando la ecuación del gas ideal, podemos relacionar la densidad de un gas con su masa molar:  $\mathcal{M} = dRT/P$ . También podemos usar la ecuación del gas ideal para resolver problemas que implican gases como reactivos o productos de reacciones químicas. En todas las aplicaciones de la ecuación del gas ideal, debemos recordar convertir las temperaturas a la escala de temperatura absoluta (la escala Kelvin).

En las mezclas de gases, la presión total es la suma de las **presiones parciales** que cada gas ejercería si estuviera presente solo en las mismas condiciones (**ley de Dalton de las presiones parciales**). La presión parcial de un componente de una mezcla es igual a su fracción molar multiplicada por la presión total:  $P_1 = X_1P_t$ . La **fracción molar** es la razón de los moles de un componente de una mezcla al total de moles de todos los componentes. Al calcular la cantidad de un gas obtenido sobre agua, se debe efectuar una corrección por la presión parcial del vapor de agua en la mezcla gaseosa.

**Sección 10.7** La **teoría cinética-molecular** explica las propiedades de un gas ideal en términos de una serie de supuestos acerca de la naturaleza de los gases. En pocas palabras, dichos supuestos son: las moléculas están en movimiento caótico continuo; el volumen de las moléculas del gas es insignificante en comparación con el volumen de su recipiente; las moléculas del gas no se atraen mutuamente; sus choques son elásticos; y la energía cinética promedio de las moléculas del gas es proporcional a la temperatura absoluta.

Las moléculas de un gas no tienen todas la misma energía cinética en un instante dado. Sus velocidades se distribu-

yen dentro de un intervalo amplio; la distribución varía según la masa molar del gas y la temperatura. La **velocidad cuadrática media (rms)**,  $u$ , varía en proporción con la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente con la raíz cuadrada de la masa molar:  $u = \sqrt{3RT/\mathcal{M}}$ .

**Sección 10.8** De la teoría cinética-molecular se sigue que la velocidad con que un gas experimenta **efusión** (escapa a través de un agujero diminuto hacia un vacío) es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar (**ley de Graham**). La **difusión** de un gas a través del espacio ocupado por un segundo gas es otro fenómeno relacionado con las velocidades de las moléculas. Puesto que las moléculas chocan a menudo entre sí, la **trayectoria libre media** —la distancia media recorrida entre choques— es corta. Los choques entre las moléculas limitan la rapidez con que las moléculas de un gas pueden difundirse.

**Sección 10.9** Las desviaciones respecto al comportamiento ideal aumentan en magnitud a medida que la presión aumenta y que la temperatura disminuye. El grado de no idealidad de un gas real puede apreciarse examinando la cantidad  $PV/RT$  para un mol del gas en función de la presión; para un gas ideal, esta cantidad es exactamente 1 a todas las presiones. Los gases reales se apartan del comportamiento ideal porque las moléculas poseen un volumen finito y porque experimentan fuerzas de atracción entre sí al chocar. La **ecuación de van der Waals** es una ecuación de estado para los gases que modifica la ecuación del gas ideal tomando en cuenta el volumen intrínseco de las moléculas y las fuerzas intermoleculares.

## Ejercicios

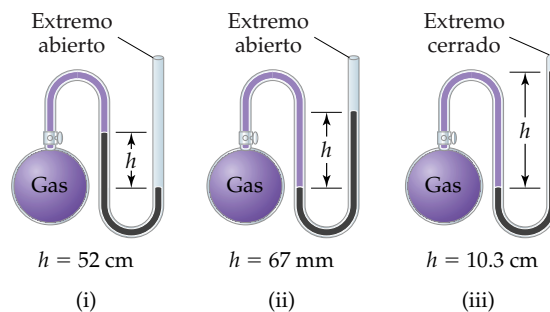
### Características de los gases; presión

- 10.1** ¿En qué difiere un gas de un líquido respecto a cada una de las propiedades siguientes: (a) densidad; (b) compresibilidad; (c) capacidad para mezclarse con otras sustancias de la misma fase para formar mezclas homogéneas?
- 10.2** (a) Un líquido y un gas se pasan cada uno a un recipiente más grande. ¿En qué difiere su comportamiento? Explique la diferencia en términos moleculares. (b) Aunque el agua y el tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4(l)$ , no se mezclan, sus vapores forman mezclas homogéneas. Explique. (c) Las densidades de los gases generalmente se dan en unidades de g/L, mientras que las de los líquidos se dan en g/mL. Explique la base molecular de esta diferencia.
- 10.3** Considere dos personas con la misma masa paradas en una habitación. Una persona se para normalmente, y la otra se para en un solo pie. (a) ¿Una de estas personas ejerce una fuerza mayor sobre el suelo que la otra? (b) ¿Una de estas personas ejerce una presión mayor sobre el suelo que la otra?
- 10.4** La altura de la columna de mercurio en un barómetro en Denver, a una altura sobre el nivel del mar de 5000 ft, es menor que la de una columna de mercurio en Los Ángeles, a una altura sobre el nivel del mar de 132 pies. Explique esto.
- 10.5** (a) ¿Qué altura en metros debe tener una columna de agua para ejercer una presión igual a la de una columna de 760 mm de mercurio? La densidad del agua es de 1.0 g/mL, mientras que la del mercurio es de 13.6 g/mL. (b) Calcule la presión en atmósferas sobre el cuerpo de un buzo si está 36 ft debajo de la superficie del agua y la presión atmosférica en la superficie es de 0.95 atm.
- 10.6** El compuesto 1-iodododecano es un líquido no volátil con una densidad de 1.20 g/mL. La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL. ¿Qué altura tendrá la altura de una columna de un barómetro a base de 1-iodododecano cuando la presión atmosférica es de 752 torr?
- 10.7** Cada una de las afirmaciones siguientes se refiere a un barómetro de mercurio como el de la figura 10.2. Identifi-

fique las afirmaciones incorrectas y corríjalas. (a) El tubo debe tener un área de sección transversal de  $1 \text{ cm}^2$ . (b) En el equilibrio, la fuerza de la gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio en el nivel del mercurio exterior es igual a la fuerza de la gravedad por unidad de área que actúa sobre la atmósfera. (c) Lo que sostiene a la columna de mercurio es el vacío en la parte superior de la columna.

- 10.8 Suponga que hace un barómetro de mercurio empleando un tubo de vidrio de unos 50 cm de longitud, cerrado por un extremo. ¿Qué esperaría ver si llena el tubo con mercurio y lo invierte en un plato de mercurio, como en la figura 10.2? Explique.
- 10.9 La presión atmosférica usual en la cima del monte Everest (29,028 ft) es de aproximadamente 265 torr. Convierta esta presión a (a) atm; (b) mm Hg; (c) pascales; (d) bars.
- 10.10 Realice las siguientes conversiones: (a) 2.44 atm a torr; (b) 682 torr a kilopascales; (c) 776 mm Hg a atmósferas; (d)  $1.456 \times 10^5 \text{ Pa}$  a atmósferas; (e) 3.44 atm a bars.
- 10.11 En Estados Unidos, las presiones barométricas se informan en pulgadas de mercurio (pulg Hg). En un hermoso día de verano en Chicago la presión barométrica es de 30.45 pulg Hg. (a) Convierta esta presión a torr. (b) Un meteorólogo explica lo agradable del tiempo mencionando un "área de alta presión". A la luz de su respuesta a la parte (a), explique por qué tiene sentido este término.
- 10.12 (a) En Titán, la luna más grande de Saturno, la presión atmosférica es de  $1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Calcule la presión atmosférica en Titán en atm. (b) En Venus, la presión atmosférica superficial es de unas 90 atmósferas terrestres. Calcule la presión atmosférica venusina en kilopascales.
- 10.13 Suponga que una mujer que pesa 125 lb y usa zapatos con tacones altos apoya momentáneamente todo su peso en el tacón de un pie. Si el área del tacón es de  $0.50 \text{ pulg}^2$ , calcule la presión ejercida sobre la superficie subyacente en kilopascales.

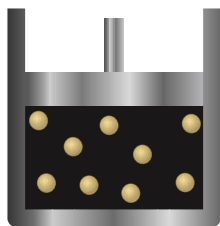
- 10.14 Un librero descansa sobre un piso duro apoyado en los bordes de los dos costados verticales del librero, cada uno de los cuales tiene un área seccional de  $2.2 \times 30 \text{ cm}$ . La masa total del librero más los libros que contiene es de 262 kg. Calcule la presión en pascales ejercida por las bases del librero sobre el piso.
- 10.15 Suponga que la presión atmosférica es de 0.975 atm. Calcule la presión del gas encerrado en cada uno de los casos que se muestran en la ilustración.



- 10.16 Un manómetro de extremo abierto que contiene mercurio se conecta a un recipiente con gas, como se ilustra en el EJERCICIO TIPO 10.2. Calcule la presión en torr del gas encerrado en cada una de las situaciones siguientes. (a) El mercurio en la rama conectada al gas está 13.6 cm más arriba que en la rama abierta a la atmósfera; la presión atmosférica es de 1.05 atm. (b) El mercurio en la rama conectada al gas está 12 mm más abajo que en la rama abierta a la atmósfera; la presión atmosférica es de 0.988 atm.

### Leyes de los gases

- 10.17 Suponga que tiene una muestra de gas en un recipiente con un émbolo móvil como el del dibujo. (a) Dibuje el recipiente mostrando su posible aspecto si la temperatura del gas se aumenta de 300 K a 500 K mientras la presión se mantiene constante. (b) Dibuje el recipiente mostrando su posible aspecto si la presión sobre el émbolo se aumenta de 1.0 atm a 2.0 atm mientras la temperatura se mantiene constante.

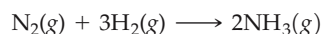


- 10.18 Suponga que tiene un cilindro con un émbolo móvil. ¿Qué sucedería con la presión del gas dentro del cilindro si hace lo siguiente? (a) Reducir el volumen a un tercio del original, manteniendo constante la temperatura. (b) Reducir la temperatura absoluta a la mitad de su valor original, manteniendo constante el volumen. (c) Reducir la cantidad de gas a la mitad, manteniendo constantes el volumen y la temperatura.
- 10.19 Una cantidad fija de gas a  $23^\circ\text{C}$  exhibe una presión de 748 torr y ocupa un volumen de 10.3 L. (a) Utilice la ley de Boyle para calcular el volumen que el gas ocupará a  $23^\circ\text{C}$  si la presión se aumenta a 1.88 atm. (b) Utilice la ley de Charles para calcular el volumen que ocupará el gas si la temperatura se aumenta a  $165^\circ\text{C}$  mientras la presión se mantiene constante.
- 10.20 Una muestra de gas ocupa un volumen de  $1248 \text{ ft}^3$  a  $0.988 \text{ atm}$  y  $28^\circ\text{C}$ . (a) Calcule la presión del gas si su volumen se reduce a  $978 \text{ ft}^3$  mientras su temperatura se mantiene constante. (b) ¿A qué temperatura en grados Celsius el

gas ocupará un volumen de  $1435 \text{ ft}^3$  si la presión se mantiene constante?

- 10.21** (a) ¿Cómo se explica la ley de volúmenes de combinación con la hipótesis de Avogadro? (b) Considere un matraz de 1.0 L que contiene gas neón y un matraz de 1.5 L que contiene gas xenón. Ambos gases están a la misma presión y temperatura. Según la ley de Avogadro, ¿qué puede decirse acerca de la razón de los números de átomos en los dos matraces?

- 10.22** El nitrógeno y el hidrógeno gaseosos reaccionan para formar amoníaco gaseoso:



A cierta temperatura y presión, 1.2 L de  $\text{N}_2$  reacciona con 3.6 L de  $\text{H}_2$ . Si se consumen todo el  $\text{N}_2$  y todo el  $\text{H}_2$ , ¿qué volumen de  $\text{NH}_3$ , a la misma temperatura y presión, se producirá?

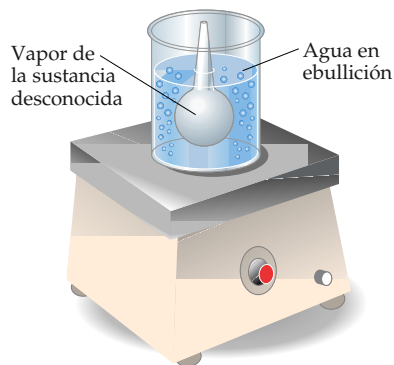
### La ecuación del gas ideal

- 10.23** (a) Escriba la ecuación del gas ideal y proporcione las unidades que se emplean para cada término de la ecuación cuando  $R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$ . (b) ¿Qué es un gas ideal?
- 10.24** ((a) ¿Qué condiciones se representan con la abreviatura TPE? (b) ¿Qué volumen molar tiene un gas ideal a TPE? (c) La temperatura ambiente suele tomarse como  $25^\circ\text{C}$ . Calcule el volumen molar de un gas ideal a temperatura ambiente.
- 10.25** Suponga que le dan dos matraces de 1 L y le dicen que uno contiene un gas con masa molar de 30, y el otro, un gas con masa molar de 60, ambos a la misma temperatura. La presión en el matraz A es de  $X \text{ atm}$  y la masa de gas en él es de 1.2 g. La presión en el matraz B es de  $0.5X \text{ atm}$  y la masa de gas en él es de 1.2 g. ¿Cuál matraz contiene el gas de masa molar 30 y cuál el de masa molar 60?
- 10.26** Suponga que le dan dos matraces a la misma temperatura, uno con un volumen de 2 L y el otro con un volumen de 3 L. La presión del gas en el matraz de 2 L es de  $X \text{ atm}$  y la masa de gas en él es de 4.8 g. La presión en el matraz de 3 L es de  $0.1X \text{ atm}$  y la masa de gas en él es de 0.36 g. ¿Los dos gases tienen la misma masa molar? Si no, ¿cuál matraz contiene el gas con mayor masa molar?
- 10.27** Calcule cada una de las cantidades siguientes para un gas ideal: (a) el volumen del gas, en litros, si  $2.46 \text{ mol}$  tiene una presión de  $1.28 \text{ atm}$  a una temperatura de  $-6^\circ\text{C}$ ; (b) la temperatura absoluta del gas a la que  $4.79 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ocupa  $135 \text{ mL}$  a  $720 \text{ torr}$ ; (c) la presión, en atmósferas, si  $5.52 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ocupa  $413 \text{ mL}$  a  $88^\circ\text{C}$ ; (d) la cantidad de gas, en moles, si  $88.4 \text{ L}$  a  $54^\circ\text{C}$  tiene una presión de  $9.84 \text{ kPa}$ .
- 10.28** Para un gas ideal, calcule las cantidades siguientes: (a) la presión del gas si  $0.215 \text{ mol}$  ocupa  $338 \text{ mL}$  a  $32^\circ\text{C}$ ; (b) la temperatura (en kelvins) a la que  $0.0412 \text{ mol}$  ocupa  $3.00 \text{ L}$  a  $1.05 \text{ atm}$ ; (c) el número de moles en  $98.5 \text{ L}$  a  $236 \text{ K}$  y  $690 \text{ torr}$ ; (d) el volumen ocupado por  $5.48 \times 10^{-3} \text{ mol}$  a  $55^\circ\text{C}$  y una presión de  $3.87 \text{ kPa}$ .
- 10.29** El *Hindenburg* fue un dirigible famoso llenado con hidrógeno que explotó en 1937. Si el *Hindenburg* contenía  $2.0 \times 10^5 \text{ m}^3$  de hidrógeno gaseoso a  $23^\circ\text{C}$  y  $1.0 \text{ atm}$ , calcule la masa de hidrógeno presente.
- 10.30** Un anuncio de neón está hecho con tubos de vidrio con un diámetro interior de  $4.5 \text{ cm}$  y una longitud de  $5.3 \text{ m}$ . Si el anuncio contiene neón a una presión de  $2.03 \text{ torr}$  a  $35^\circ\text{C}$ , ¿cuántos gramos de neón hay en el anuncio? (El volumen de un cilindro es  $\pi r^2 h$ .)
- 10.31** El tanque de un buzo contiene  $0.29 \text{ kg}$  de  $\text{O}_2$  comprimido en un volumen de  $2.3 \text{ L}$ . (a) Calcule la presión del gas dentro del tanque a  $9^\circ\text{C}$ . (b) ¿Qué volumen ocuparía este oxígeno a  $26^\circ\text{C}$  y  $0.95 \text{ atm}$ ?

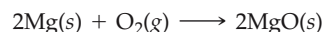
- 10.32** Una lata de rocío en aerosol con un volumen de  $456 \text{ mL}$  contiene  $3.18 \text{ g}$  de gas propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) como propelente. (a) Calcule la presión del gas en la lata a  $23^\circ\text{C}$ . (b) ¿Qué volumen ocuparía el propano a TPE? (c) La etiqueta de la lata indica que la exposición a temperaturas mayores que  $130^\circ\text{F}$  podría reventar la lata. ¿Qué presión habría en la lata a esta temperatura?
- 10.33** El cloro se utiliza ampliamente para purificar los suministros de agua municipales y tratar las aguas de las albercas. Suponga que el volumen de cierta muestra de  $\text{Cl}_2$  gaseoso es de  $9.22 \text{ L}$  a  $1124 \text{ torr}$  y  $24^\circ\text{C}$ . (a) ¿Cuántos gramos de  $\text{Cl}_2$  hay en la muestra? (b) ¿Qué volumen ocupará el  $\text{Cl}_2$  a TPE? (c) ¿A qué temperatura el volumen será de  $15.00 \text{ L}$  si la presión es de  $8.76 \times 10^2 \text{ torr}$ ? (d) ¿A qué presión el volumen será de  $6.00 \text{ L}$  si la temperatura es de  $58^\circ\text{C}$ ?
- 10.34** Muchos gases se transportan en recipientes a alta presión. Considere un tanque de acero con un volumen de  $68.0 \text{ L}$  que contiene  $\text{O}_2$  gaseoso a una presión de  $15,900 \text{ kPa}$  a  $23^\circ\text{C}$ . (a) ¿Qué masa de  $\text{O}_2$  contiene el tanque? (b) ¿Qué volumen ocuparía el gas a TPE? (c) ¿A qué temperatura la presión en el tanque sería igual a  $170 \text{ atm}$ ? (d) ¿A qué presión estaría el gas, en kPa, si se le transfiriera a un recipiente de  $52.6 \text{ L}$  a  $24^\circ\text{C}$ ?
- 10.35** En un experimento del que se informó en la literatura científica, cucarachas macho se pusieron a correr a diferentes velocidades en una rueda de andar miniatura mientras se medía su consumo de oxígeno. En una hora, una cucaracha representativa, corriendo a  $0.08 \text{ km/h}$ , consumió  $0.8 \text{ mL}$  de  $\text{O}_2$  a  $1 \text{ atm}$  de presión y  $24^\circ\text{C}$  por gramo de peso del insecto. (a) ¿Cuántos moles de  $\text{O}_2$  consumiría en una hora una cucaracha de  $5.2 \text{ g}$  si se mueve a la velocidad mencionada? (b) Esta misma cucaracha es atrapada por un niño, quien la coloca en un frasco frutero de un cuarto de galón con tapa hermética. Suponiendo el mismo nivel de actividad continua que en la investigación, ¿la cucaracha consumirá más del 20% del  $\text{O}_2$  disponible en un periodo de  $48 \text{ h}$ ? (El aire tiene 21% mol de  $\text{O}_2$ .)
- 10.36** Después de la gran erupción del monte Sta. Elena en 1980, se tomaron muestras de gas del volcán muestreando la pluma de gases viento abajo. Las muestras de gas sin filtrar se pasaron por una espiral de alambre recubierto con oro para absorber el mercurio ( $\text{Hg}$ ) presente en el gas. El mercurio se recuperó de la espiral calentándola, y luego se analizó. En cierta serie de experimentos los científicos encontraron un nivel de vapor de mercurio de  $1800 \text{ ng}$  de  $\text{Hg}$  por metro cúbico en la pluma, a una temperatura del gas de  $10^\circ\text{C}$ . Calcule (a) la presión parcial del vapor de  $\text{Hg}$  en la pluma; (b) el número de átomos de  $\text{Hg}$  por metro cúbico en el gas; (c) la masa total de  $\text{Hg}$  emitida diariamente por el volcán si el volumen diario de la pluma fue de  $1600 \text{ km}^3$ .

## Otras aplicaciones de la ecuación del gas ideal

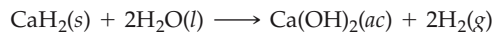
- 10.37** ¿Cuál gas es más denso a 1.00 atm y 298 K? (a)  $\text{CO}_2$ ; (b)  $\text{N}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{Cl}_2$ . Explique.
- 10.38** ¿Cuál gas es menos denso a 1.00 atm y 298 K? (a)  $\text{SO}_3$ ; (b)  $\text{HCl}$ ; (c)  $\text{CO}_2$ . Explique.
- 10.39** ¿Cuál de los enunciados siguientes es el que mejor explica por qué un globo cerrado lleno con helio se eleva en el aire?
- El helio es un gas monoatómico, mientras que casi todas las moléculas que constituyen el aire, como el nitrógeno y el oxígeno, son diatómicas.
  - La velocidad promedio de los átomos de He es mayor que las velocidades promedio de las moléculas del aire, y la mayor velocidad en los choques con las paredes del globo empuja al globo hacia arriba.
  - Puesto que la masa de los átomos de helio es más baja que la masa promedio de una molécula de aire, el helio es menos denso que el aire. Por tanto, el globo pesa menos que el aire desplazado por su volumen.
  - Puesto que el helio tiene una masa molar más baja que la masa molar promedio de las moléculas del aire, los átomos de helio se mueven con mayor rapidez. Esto implica que la temperatura del helio es más alta que la del aire. Los gases calientes tienden a subir.
- 10.40** ¿Cuál de los enunciados siguientes es el que mejor explica por qué el nitrógeno gaseoso a TPE es menos denso que el Xe gaseoso a TPE?
- Al ser el Xe un gas noble, hay menor tendencia de los átomos de Xe a repelerse mutuamente, así que se empaquetan de forma más densa en el estado gaseoso.
  - Los átomos de Xe tienen mayor masa que las moléculas de  $\text{N}_2$ . Dado que ambos gases a TPE tienen el mismo número de moléculas por unidad de volumen, el Xe gaseoso deberá ser más denso.
  - Los átomos de Xe son más grandes que las moléculas de  $\text{N}_2$ , y por tanto ocupan una fracción mayor del espacio ocupado por el gas.
  - Puesto que los átomos de Xe tienen una masa mucho mayor que las moléculas de  $\text{N}_2$ , se mueven más lentamente y por tanto ejercen una menor fuerza hacia arriba sobre el recipiente; esto hace que el gas parezca más denso.
- 10.41** (a) Calcule la densidad del  $\text{NO}_2$  gaseoso a 0.970 atm y  $35^\circ\text{C}$ . (b) Calcule la masa molar de un gas si 2.50 g ocupa 0.875 L a 685 torr y  $35^\circ\text{C}$ .
- 10.42** (a) Calcule la densidad del hexafluoruro de azufre gaseoso a 455 torr y  $32^\circ\text{C}$ . (b) Calcule la masa molar de un vapor que tiene una densidad de 6.345 g/L a  $22^\circ\text{C}$  y 743 torr.



- 10.43** En la técnica del bulbo de Dumas para determinar la masa molar de un líquido desconocido, se vaporiza una muestra del líquido el cual ebulle por debajo de  $100^\circ\text{C}$  en un baño de agua en ebullición y se determina la masa de vapor necesaria para llenar el bulbo (ver ilustración). A partir de los datos siguientes, calcule la masa molar del líquido desconocido: masa del vapor de la sustancia desconocida, 1.012 g; volumen del bulbo,  $354\text{ cm}^3$ ; presión, 742 torr; temperatura,  $99^\circ\text{C}$ .
- 10.44** Se determinó la masa molar de una sustancia volátil por el método del bulbo de Dumas descrito en el Ejercicio 10.43. El vapor de dicha sustancia tuvo una masa de 0.963 g; el volumen del bulbo fue de  $418\text{ cm}^3$ , la presión fue de 752 torr y la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Calcule la masa molar de la sustancia desconocida.
- 10.45** El magnesio se puede utilizar como "capturador" en recintos evacuados, para reaccionar con los últimos restos de oxígeno. (Por lo regular, el magnesio se calienta haciendo pasar una corriente eléctrica por un alambre o una cinta del metal.) Si un recinto de 0.382 L tiene una presión parcial de  $\text{O}_2$  de  $3.5 \times 10^{-6}$  torr a  $27^\circ\text{C}$ , ¿qué masa de magnesio reaccionará según la ecuación siguiente?

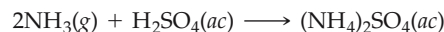


- 10.46** El hidruro de calcio,  $\text{CaH}_2$ , reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso:



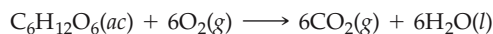
Esta reacción a veces se utiliza para inflar balsas salvavidas, globos meteorológicos y cosas así, cuando se requiere un mecanismo sencillo y compacto para generar  $\text{H}_2$ . ¿Cuántos gramos de  $\text{CaH}_2$  se necesitan para generar 64.5 L de  $\text{H}_2$  gaseoso si la presión del  $\text{H}_2$  es de 814 torr a  $32^\circ\text{C}$ ?

- 10.47** El sulfato de amonio, un fertilizante importante, se puede preparar por la reacción de amoníaco con ácido sulfúrico:



Calcule el volumen de  $\text{NH}_3(g)$  necesario a  $42^\circ\text{C}$  y 15.6 atm para reaccionar con 87 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- 10.48** La oxidación metabólica de la glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , en el cuerpo humano produce  $\text{CO}_2$ , que es eliminado por nuestros pulmones como gas:



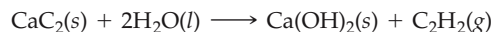
Calcule el volumen de  $\text{CO}_2$  seco producido a la temperatura corporal ( $37^\circ\text{C}$ ) y 0.970 atm cuando se consume 24.5 g de glucosa en esta reacción.

- 10.49** Se produce hidrógeno gaseoso cuando el zinc reacciona con ácido sulfúrico:



Si se recoge 159 mL de  $\text{H}_2$  húmedo sobre agua a  $24^\circ\text{C}$  y una presión barométrica de 738 torr, ¿cuántos gramos de Zn se consumieron? (La presión de vapor del agua está tabulada en el Apéndice B.)

- 10.50** Se puede preparar acetileno gaseoso,  $\text{C}_2\text{H}_2(g)$ , por la reacción de carburo de calcio con agua:

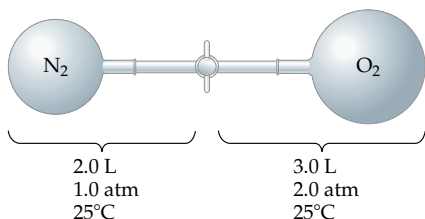


Calcule el volumen de  $\text{C}_2\text{H}_2$  que se obtiene sobre agua a  $21^\circ\text{C}$  por la reacción de 3.26 g de  $\text{CaC}_2$ , si la presión total del gas es de 748 torr. (La presión de vapor del agua está tabulada en el Apéndice B.)



## Presiones parciales

- 10.51** Considere el aparato que se muestra en la ilustración. (a) Cuando se abre la llave de paso entre los dos recipientes y se permite que se mezclen los dos gases, ¿cómo cambia el volumen ocupado por el  $N_2$  gaseoso? Calcule la presión parcial del  $N_2$  después del mezclado. (b) ¿Cómo cambia el volumen ocupado por el  $O_2$  gaseoso cuando se mezclan los gases? Calcule la presión parcial del  $O_2$  en la mezcla. (c) Calcule la presión total en el recipiente después de mezclarse los gases.



- 10.52** Considere una mezcla de dos gases, A y B, confinados en un recipiente cerrado. Se añade cierta cantidad de un tercer gas, C, al mismo recipiente a la misma temperatura. ¿Cómo afecta esa adición a lo siguiente: (a) la presión parcial del gas A; (b) la presión total en el recipiente; (c) la fracción molar del gas B?
- 10.53** Una mezcla que contiene 0.538 mol de  $He(g)$ , 0.315 mol de  $Ne(g)$ , y 0.103 mol de  $Ar(g)$  está confinada en un recipiente de 7.00 L a 25°C. (a) Calcule la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla. (b) Calcule la presión total de la mezcla.

## Teoría cinética-molecular; ley de Graham

- 10.61** Determine el cambio o cambios en el estado de un gas que dan lugar a cada uno de los efectos siguientes: (a) El número de impactos por unidad de tiempo contra una pared dada del recipiente aumenta. (b) La energía promedio del impacto de las moléculas contra la pared del recipiente disminuye. (c) La distancia promedio entre las moléculas del gas aumenta. (d) La velocidad promedio de las moléculas del gas aumenta.
- 10.62** Indique cuáles de las siguientes afirmaciones relacionadas con la teoría cinética-molecular de los gases son correctas. Si una afirmación es falsa, formule una versión correcta de la afirmación. (a) La energía cinética promedio de un conjunto de moléculas de gas a una temperatura dada es proporcional a  $M^{1/2}$ . (b) Se supone que las moléculas de gas no ejercen fuerzas unas sobre otras. (c) Todas las moléculas de un gas a una temperatura dada tienen la misma energía cinética. (d) El volumen de las moléculas de un gas es insignificante en comparación con el volumen total en el que está contenido el gas.
- 10.63** ¿Cuál propiedad o propiedades de los gases puede citar para apoyar el supuesto de que casi todo el volumen de un gas es espacio vacío?
- 10.64** Newton tuvo una teoría incorrecta de los gases en la que suponía que todas las moléculas de los gases se repelen mutuamente y son repelidas por las paredes de su recipiente. Por tanto, las moléculas de un gas se distribuyen de forma estática y uniforme, en un intento por alejarse lo más posible unas de otras y de las paredes del recipiente.

- 10.54** Una mezcla que contiene 3.15 g de cada uno de estos gases:  $CH_4(g)$ ,  $C_2H_4(g)$  y  $C_4H_{10}(g)$ , está encerrada en un matraz de 2.00 L a una temperatura de 64°C. (a) Calcule la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla. (b) Calcule la presión total de la mezcla.
- 10.55** Una mezcla de gases contiene 0.75 mol de  $N_2$ , 0.30 mol de  $O_2$  y 0.15 mol de  $CO_2$ . La presión total de la mezcla es de 1.56 atm, calcule la presión parcial de cada componente.
- 10.56** Una mezcla de gases contiene 12.47 g de  $N_2$ , 1.98 g de  $H_2$  y 8.15 g de  $NH_3$ . Si la presión total de la mezcla es de 2.35 atm, calcule la presión parcial de cada componente.
- 10.57** A una profundidad bajo el agua de 250 ft, la presión es de 8.38 atm. ¿Qué porcentaje en mol de oxígeno debe tener el gas de buceo para que la presión parcial del oxígeno en la mezcla sea de 0.21 atm, igual que en el aire a 1 atm?
- 10.58** (a) Determine la fracción molar de cada componente de una mezcla de 6.55 g de  $O_2$ , 4.92 g de  $N_2$  y 1.32 g de  $H_2$ . (b) Calcule la presión parcial en atm de cada componente de esta mezcla si se encierra en un recipiente de 12.40 L a 15°C.
- 10.59** Cierta cantidad de  $N_2$  gaseoso que originalmente se tenía en un recipiente de 1.00 L, a 3.80 atm de presión y 26°C, se transfiere a un recipiente de 10.0 L a 20°C. Cierta cantidad de  $O_2$  gaseoso que originalmente se tenía en un recipiente de 5.00 L, a 4.75 atm y 26°C, se transfiere a ese mismo recipiente de 10.0 L. Calcule la presión total en el nuevo recipiente.
- 10.60** Una muestra de 5.25 g de  $SO_2(g)$  que originalmente estaba en un recipiente de 4.00 L a 26°C se transfiere a un recipiente de 13.6 L a 25°C. Una muestra de 2.35 g de  $N_2(g)$  que originalmente estaba en un recipiente de 3.18 L a 20°C se transfiere a ese mismo recipiente de 13.6 L. (a) Calcule la presión parcial de  $SO_2(g)$  en el recipiente mayor. (b) Calcule la presión parcial de  $N_2(g)$  en este recipiente. (c) Calcule la presión total en este recipiente.

Esta repulsión es el origen de la presión. Explique por qué la ley de Charles es un argumento en favor de la teoría cinética-molecular y en contra del modelo de Newton.

- 10.65** El recipiente A contiene  $CO_2(g)$  a 0°C y 1 atm. El recipiente B contiene  $SO_2(g)$  a 20°C y 0.5 atm. Los dos recipientes tienen el mismo volumen. (a) ¿Cuál recipiente contiene más moléculas? (b) ¿Cuál contiene más masa? (c) ¿En cuál recipiente es más alta la energía cinética promedio de las moléculas? (d) ¿En cuál recipiente es más alta la velocidad rms de las moléculas?
- 10.66** Suponga que tiene dos matraces de 1 L, uno que contiene  $N_2$  a TPE y otro que contiene  $CH_4$  a TPE. Compare estos dos sistemas en cuanto a (a) número de moléculas; (b) densidad; (c) energía cinética promedio de las moléculas; (d) velocidad de efusión a través de una fuga diminuta.
- 10.67** (a) Acomode los gases siguientes en orden de velocidad molecular promedio creciente a 300 K:  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $HF$ ,  $F_2$ ,  $H_2$ . (b) Calcule y compare las velocidades rms de las moléculas de  $H_2$  y  $CO_2$  a 300 K.
- 10.68** (a) Acomode los gases siguientes en orden de velocidad molecular promedio creciente a 25°C:  $Ne$ ,  $HBr$ ,  $SO_2$ ,  $NF_3$ ,  $CO$ . (b) Calcule la velocidad rms de las moléculas de  $NF_3$  a 25°C.
- 10.69** El hidrógeno tiene dos isótopos naturales,  $^1H$  y  $^2H$ . El cloro también tiene dos isótopos naturales,  $^{35}Cl$  y  $^{37}Cl$ . Por tanto, el cloruro de hidrógeno gaseoso consta de cuatro tipos distintos de moléculas:  $^1H^{35}Cl$ ,  $^1H^{37}Cl$ ,  $^2H^{35}Cl$  y  $^2H^{37}Cl$ . Acomode estas cuatro moléculas en orden de velocidad de efusión creciente.

- 10.70** Como se explicó en el recuadro de “Química en acción” de la sección 10.8, el uranio enriquecido se produce mediante difusión gaseosa de  $\text{UF}_6$ . Suponga que se inventó un proceso que permite la difusión de los átomos de uranio gaseoso,  $\text{U}(\text{g})$ . Calcule la razón de las velocidades de difusión para  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  y compárela con la razón para  $\text{UF}_6$  que se da en el ensayo.
- 10.71** El sulfuro de arsénico (III) se sublima fácilmente, incluso por debajo de su punto de fusión de  $320^\circ\text{C}$ . Se observa que las moléculas de la fase de vapor efunden a través de un agujero diminuto a 0.28 veces la velocidad de efusión

de los átomos de Ar en las mismas condiciones de temperatura y presión. Determine la fórmula molecular del sulfuro de arsénico (III) en la fase gaseosa.

- 10.72** Se permitió que un gas con masa molecular desconocida se efundiera a través de una abertura pequeña en condiciones de presión constante. Se requirió 105 s para la efusión de 1.0 L del gas. En condiciones experimentales idénticas se requirió 31 s para la efusión de 1.0 L de  $\text{O}_2$  gaseoso. Calcule la masa molar del gas desconocido. (Recuerde que cuanto mayor es la velocidad de efusión, más corto es el tiempo requerido para la efusión de 1.0 L; es decir, la velocidad y el tiempo son inversamente proporcionales.)

### Comportamiento no ideal de los gases

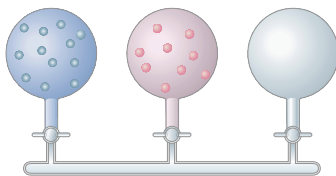
- 10.73** (a) ¿En qué condiciones experimentales de temperatura y presión los gases suelen comportarse de forma no ideal? (b) Mencione las dos propiedades o características de las moléculas de gas que hacen que se comporten de forma no ideal.
- 10.74** El planeta Júpiter tiene una masa 318 veces mayor que la de la Tierra, y su temperatura superficial es de 140 K. Mercurio tiene una masa de 0.05 veces la de la Tierra, y su temperatura superficial está entre 600 y 700 K. ¿En qué planeta es más probable que la atmósfera obedezca la ley del gas ideal? Explique.
- 10.75** Explique cómo puede utilizarse la función  $PV/RT$  para mostrar el comportamiento no ideal de los gases a altas presiones.
- 10.76** Para casi todos los gases reales, la cantidad  $PV/RT$  disminuye a menos de 1, el valor que caracteriza a un gas ideal, al aumentar la presión sobre el gas. Sin embargo, a presiones mucho más altas,  $PV/RT$  aumenta y alcanza un valor mayor que 1. (a) Explique la disminución inicial del valor de  $PV/RT$  a menos de 1 y el hecho de que aumenta

a más de 1 a presiones aún más altas. (b) Los efectos recién mencionados son menores en el caso de gases a alta temperatura. ¿Por qué?

- 10.77** Con base en sus respectivas constantes de van der Waals (Tabla 10.3), ¿cuál gas, Ar o  $\text{CO}_2$ , cabe esperar que se comporte de forma más parecida a un gas ideal a presiones altas? Explique.
- 10.78** Explique brevemente el significado de las constantes  $a$  y  $b$  de la ecuación de van der Waals.
- 10.79** Calcule la presión que el  $\text{CCl}_4$  ejerce a  $40^\circ\text{C}$  si 1.00 mol ocupa 28.0 L, suponiendo que (a) el  $\text{CCl}_4$  obedece la ecuación del gas ideal; (b) el  $\text{CCl}_4$  obedece la ecuación de van der Waals. (Los valores de las constantes de van der Waals se dan en la tabla 10.3.)
- 10.80** Se ha determinado que la constante de van der Waals  $b$  es igual a cuatro veces el volumen total ocupado realmente por las moléculas de un mol de gas. Utilizando esta cifra, calcule la fracción del volumen de un recipiente que ocupan realmente los átomos de Ar (a) a TPE; (b) a una presión de 100 atm y  $0^\circ\text{C}$ . (Suponga por sencillez que la ecuación del gas ideal aún se cumple.)

### Ejercicios adicionales

- 10.81** Considere el aparato que se ilustra, el cual tiene gases en dos recipientes y un recipiente vacío. Cuando se abran las llaves de paso y se permita el mezclado de los gases, ¿cómo se distribuirán los átomos en cada recipiente, suponiendo que todos tienen el mismo volumen y sin tomar en cuenta el volumen de los tubos que los conectan?



- 10.82** Suponga que el mercurio empleado para hacer un barómetro tiene unas cuantas gotitas de agua atrapadas en él que suben hasta la superficie del mercurio en el tubo. ¿Este barómetro marcará la presión atmosférica correcta? Explique.
- 10.83** Una burbuja de gas con un volumen de  $1.0 \text{ mm}^3$  se produce en el fondo de un lago donde la presión es de 3.0 atm. Calcule el volumen que tendrá la burbuja cuando ésta llegue a la superficie del lago, donde la presión es de 695 torr, suponiendo que la temperatura no cambia.
- 10.84** A fin de reducir al mínimo la rapidez de evaporación del filamento de tungsteno, se coloca  $1.4 \times 10^{-5}$  mol de argón en una bombilla de  $600 \text{ cm}^3$ . Calcule la presión del argón en la bombilla a  $23^\circ\text{C}$ .
- 10.85** El propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , se licua a presión moderada, lo que permite almacenar una gran cantidad en un recipiente.

(a) Calcule el número de moles de propano gaseoso que hay en un recipiente de 110 L a 3.00 atm y  $27^\circ\text{C}$ . (b) Calcule el número de moles de propano líquido que es posible almacenar en el mismo volumen si la densidad del líquido es de  $0.590 \text{ g/mL}$ . (c) Calcule la razón del número de moles de líquido al número de moles de gas. Comente esta razón a la luz de la teoría cinética-molecular de los gases.

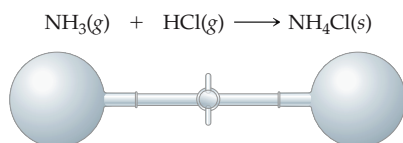
- 10.86** Calcule la masa total (en gramos) de  $\text{O}_2$  en una habitación que mide  $(10.0 \times 8.0 \times 8.0) \text{ ft}^3$  si el aire de la habitación está a TPE y contiene 20.95% de  $\text{O}_2$ .
- 10.87** El carbonilo de níquel,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , es una de las sustancias más tóxicas que se conocen. Actualmente, la concentración máxima permisible en el aire de un laboratorio durante una jornada de trabajo de 8 horas es de una parte en  $10^9$ . Suponga una temperatura de  $24^\circ\text{C}$  y una presión de 1 atm. ¿Qué masa de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  es permisible en un laboratorio con un área de  $54 \text{ m}^2$ , en el que el techo está a una altura de 3.1 m?
- 10.88** Considere el sistema de bulbos que se muestra en la ilustración. Cada bulbo contiene un gas a la presión indicada.

	$\text{N}_2$	$\text{Ne}$	$\text{H}_2$
Volumen	1.0 L	1.0 L	0.5 L
Presión	265 torr	800 torr	532 torr

Calcule la presión en el sistema si se abren todas las llaves de paso, suponiendo que la temperatura permanece constante. (Podemos hacer caso omiso del volumen de los tubos capilares que conectan los bulbos.)

- 10.89** Suponga que un solo cilindro del motor de un automóvil tiene un volumen de  $524 \text{ cm}^3$ . (a) Si el cilindro está lleno de aire a  $74^\circ\text{C}$  y  $0.980 \text{ atm}$ , ¿cuántos moles de  $\text{O}_2$  están presentes? (La fracción molar del  $\text{O}_2$  en aire seco es de  $0.2095$ .) (b) ¿Cuántos gramos de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  se quemarían con esta cantidad de  $\text{O}_2$ , suponiendo combustión completa con formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ?

- [10.90]** El amoníaco,  $\text{NH}_3(\text{g})$  y el cloruro de hidrógeno,  $\text{HCl}(\text{g})$  reaccionan para formar cloruro de amonio sólido,  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ :



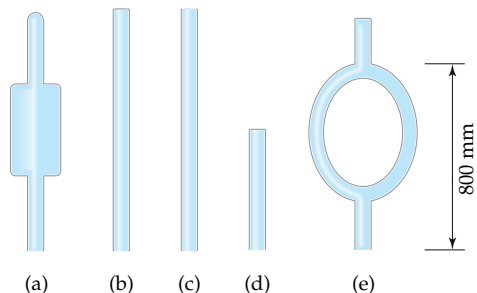
Dos matraces de  $2.00 \text{ L}$  a  $25^\circ\text{C}$  están conectados mediante una llave de paso como se muestra en la ilustración. Un matraz contiene  $5.00 \text{ g}$  de  $\text{NH}_3(\text{g})$  y el otro contiene  $5.00 \text{ g}$  de  $\text{HCl}(\text{g})$ . Cuando se abre la llave, los gases reaccionan hasta que uno de ellos se consume por completo. (a) ¿Qué gas permanecerá en el sistema cuando la reacción haya llegado a su término? (b) ¿Qué presión total tendrá entonces el sistema? (No tenga en cuenta el volumen del cloruro de amonio formado.)

- 10.91** Una muestra de  $1.42 \text{ g}$  de helio y una cantidad no pesada de  $\text{O}_2$  se mezclan en un matraz a temperatura ambiente. La presión parcial del helio en el matraz es de  $42.5 \text{ torr}$ , y la del oxígeno es  $158 \text{ torr}$ . Calcule la masa de oxígeno en el matraz.
- [10.92]** Una mezcla gaseosa de  $\text{O}_2$  y  $\text{Kr}$  tiene una densidad de  $1.104 \text{ g/L}$  a  $435 \text{ torr}$  y  $300 \text{ K}$ . Calcule el porcentaje en mol de  $\text{O}_2$  en la mezcla.
- [10.93]** Un recipiente de vidrio provisto con una llave de paso tiene una masa de  $337.428 \text{ g}$  cuando está evacuado. Si este recipiente se llena con  $\text{Ar}$ , tiene una masa de  $339.854 \text{ g}$ . Si el recipiente se evacua y se vuelve a llenar con una mezcla de  $\text{Ne}$  y  $\text{Ar}$ , en las mismas condiciones de temperatura y presión, tiene una masa de  $339.076 \text{ g}$ . Calcule el porcentaje en mol de  $\text{Ne}$  en la mezcla de gases.
- [10.94]** La densidad de un gas cuya masa molar se desconoce se midió en función de la presión a  $0^\circ\text{C}$ , como se indica en la tabla que sigue. (a) Determine una masa molar precisa para el gas. (Sugerencia: Grafique  $d/P$  contra  $P$ .)

- (b) ¿Por qué  $d/P$  no es una constante en función de la presión?

Presión (atm)	1.00	0.666	0.500	0.333	0.250
Densidad (g/L)	2.3074	1.5263	1.1401	0.7571	0.5660

- 10.95** Suponga que cuando Torricelli concibió su gran idea para construir un manómetro de mercurio, corrió a su laboratorio y encontró ahí los siguientes artículos de vidrio:



¿Cuál de éstos habría sido satisfactorio para usarse en el primer manómetro del mundo? Explique por qué no habrían funcionado los demás.

- [10.96]** Considere el aparato que se usó en el ejercicio 10.90. El matraz izquierdo contiene un gas a una presión de  $1 \text{ atm}$ , y el matraz derecho está evacuado. Cuando se abre la llave de paso, el gas se expande para llenar ambos matraces. Sólo se advierte un cambio de temperatura muy pequeño durante dicha expansión. Explique la relación entre esta observación y el supuesto 3 de la teoría cinética-molecular (Sección 10.7).
- 10.97** En los mismos ejes, dibuje cualitativamente la distribución de velocidades moleculares para (a)  $\text{Kr}(\text{g})$  a  $250^\circ\text{C}$ ; (b)  $\text{Kr}(\text{g})$  a  $0^\circ\text{C}$ ; (c)  $\text{Ar}(\text{g})$  a  $0^\circ\text{C}$ .
- 10.98** Indique si el efecto de la atracción intermolecular sobre las propiedades de un gas se vuelve más o menos importante cuando (a) el gas se comprime a un volumen menor a temperatura constante; (b) la temperatura del gas se eleva a volumen constante.
- [10.99]** Se utilizan grandes cantidades de nitrógeno gaseoso en la fabricación de amoníaco, principalmente para usarse en fertilizantes. Suponga que  $120.00 \text{ kg}$  de  $\text{N}_2(\text{g})$  se almacena en un cilindro metálico de  $1100.0 \text{ L}$  a  $280^\circ\text{C}$ . (a) Calcule la presión del gas suponiendo comportamiento ideal. (b) Utilizando datos de la tabla 10.3, calcule la presión del gas según la ecuación de van der Waals. (c) En las condiciones de este problema, ¿cuál corrección domina, la que se hace por el volumen finito de las moléculas del gas o la que se hace por las interacciones atractivas?

### Ejercicios integradores

- 10.100** El ciclopropano, un gas utilizado con oxígeno como anestésico general, se compone de  $85.7\%$  de  $\text{C}$  y  $14.3\%$  de  $\text{H}$  en masa. (a) Si  $1.56 \text{ g}$  de ciclopropano tiene un volumen de  $1.00 \text{ L}$  a  $0.984 \text{ atm}$  y  $50.0^\circ\text{C}$ , determine la fórmula molecular del ciclopropano. (b) A juzgar por su fórmula molecular, ¿cabría esperar que el ciclopropano se desvíe más o menos que el  $\text{Ar}$  respecto al comportamiento de gas ideal a presiones moderadamente altas y temperatura ambiente? Explique.
- 10.101** En el recuadro de "Química en acción" sobre tuberías, Sección 10.5, se menciona que la capacidad de suminis-

tro total de gas natural (metano,  $\text{CH}_4$ ) a las diversas regiones de Estados Unidos es del orden de  $2.7 \times 10^{12} \text{ L}$  al día, medidos a TPE. Calcule el cambio total de entalpía para la combustión de esta cantidad de metano. (Nota: En realidad, se quema menos de esta cantidad de metano al día; una parte del gas suministrado se transfiere a otras regiones.)

- [10.102]** Se forma un gas cuando se calienta cuidadosamente azufre elemental con  $\text{AgF}$ . El producto inicial ebulle a  $15^\circ\text{C}$ . Experimentos con varias muestras revelaron que el gas tiene una densidad de  $0.803 \pm 0.010 \text{ g/L}$  a una presión de  $150 \text{ mm}$  y  $32^\circ\text{C}$ . Cuando el gas reacciona con agua, todo

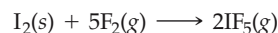
el flúor se convierte en HF acuoso. Los demás productos son azufre elemental,  $S_8$ , y otros compuestos que contienen azufre. Cuando una muestra de 480 mL del gas seco a una presión de 126 mm y 28°C se hizo reaccionar con 80 mL de agua, se obtuvo una disolución 0.081 M de HF. El producto gaseoso inicial se transforma, al paso del tiempo, en un segundo compuesto con la misma fórmula empírica y molecular, que ebulle a  $-10^\circ\text{C}$ . (a) Determine las fórmulas empírica y molecular del primer compuesto formado. (b) Dibuje por lo menos dos estructuras de Lewis razonables que representen el compuesto inicial y el compuesto en el que se convierte con el tiempo. (c) Describa las probables geometrías de esos compuestos y estime las distancias de enlace sencillo, dado que la distancia del enlace S—S en  $S_8$  es de 2.04 Å y la distancia F—F en  $F_2$  es de 1.43 Å.

- 10.103 El dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) gaseoso se usa como blanqueador comercial. Blanquea los materiales oxidándolos. En el curso de esas reacciones, el  $\text{ClO}_2$  se reduce. (a) Determine la estructura de Lewis del  $\text{ClO}_2$ . (b) ¿Por qué cree que el  $\text{ClO}_2$  se reduzca con tanta facilidad? (c) Cuando una molécula de  $\text{ClO}_2$  gana un electrón, se forma el ion clorito,  $\text{ClO}_2^-$ . Dibuje la estructura de Lewis de  $\text{ClO}_2^-$ . (d) Prediga el ángulo de enlace O—Cl—O en el ion  $\text{ClO}_2^-$ . (e) Un método para preparar  $\text{ClO}_2$  es por la reacción entre cloro y clorito de sodio:  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaClO}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{ClO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s})$ . Si permitimos que 10.0 g de  $\text{NaClO}_2$  reaccionen con 2.00 L de cloro gaseoso a una presión de 1.50 atm y  $21^\circ\text{C}$ , ¿cuántos gramos de  $\text{ClO}_2$  podremos preparar?

- [10.104] El gas natural abunda en muchos yacimientos de petróleo del Oriente Medio. Sin embargo, los costos de transportar el gas a mercados de otras partes del mundo son elevados porque es necesario licuar el gas, el cual es en su mayor parte metano y por tanto tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de  $-164^\circ\text{C}$ . Una posible estrategia consiste en oxidar el metano a metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , que tiene un punto de ebullición de  $65^\circ\text{C}$  y que por ello

puede transportarse más fácilmente. Suponga que  $10.7 \times 10^9 \text{ ft}^3$  de metano a presión atmosférica y  $25^\circ\text{C}$  se oxidan a metanol. (a) ¿Qué volumen de metanol se formará si su densidad es de 0.791 g/L? (b) Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las oxidaciones de metano y metanol a  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Calcule el cambio total de entalpía para la combustión total de los  $10.7 \times 10^9 \text{ ft}^3$  de metano antes mencionados y para la combustión total de la cantidad equivalente de metanol calculada en la parte (a). (c) Al licuarse, el metano tiene una densidad de 0.466 g/mL; la densidad del metanol a  $25^\circ\text{C}$  es de 0.791 g/L. Compare el cambio de entalpía al quemarse una unidad de volumen de metano líquido y otra de metanol líquido. Desde el punto de vista de la producción de energía, ¿cuál sustancia tiene mayor entalpía de combustión por unidad de volumen?

- [10.105] El pentafluoruro de yodo gaseoso,  $\text{IF}_5(\text{g})$ , se puede preparar por la reacción entre yodo sólido y flúor gaseoso:



Un matraz de 5.00 L que contiene 10.0 g de  $\text{I}_2$  se carga con 10.0 g de  $\text{F}_2$ , y la reacción procede hasta que uno de los reactivos se consume totalmente. Una vez que la reacción ha finalizado, la temperatura en el matraz es de  $125^\circ\text{C}$ . (a) Calcule la presión parcial del  $\text{IF}_5$  en el matraz. (b) Calcule la fracción molar del  $\text{IF}_5$  en el matraz.

- [10.106] Una muestra de 6.53 g de una mezcla de carbonato de magnesio y carbonato de calcio se trata con ácido clorhídrico en exceso. La reacción subsecuente produce 1.72 L de dióxido de carbono gaseoso a  $28^\circ\text{C}$  y 743 torr de presión. (a) Escriba ecuaciones químicas balanceadas para la reacción que se da entre el ácido clorhídrico y cada uno de los componentes de la mezcla. (b) Calcule el número total de moles de dióxido de carbono que se forma por estas reacciones. (c) Suponiendo que las reacciones son totales, calcule el porcentaje en masa del carbonato de magnesio en la mezcla.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 10.107 Utilizando la actividad **Leyes de los gases (Gas Laws, eCapítulo 10.3)**, seleccione una masa y una presión que se mantendrán constantes, y compare los volúmenes de  $\text{N}_2$  y  $\text{Xe}$  a diversas temperaturas. En condiciones idénticas—la misma masa a la misma presión y temperatura—¿son iguales los volúmenes de  $\text{N}_2$  y  $\text{Xe}$ ? Si no, explique por qué.
- 10.108 El vídeo **Relaciones P-V (P-V Relationships, eCapítulo 10.3)** ilustra la ley de Boyle y señala que esta ley sólo se cumple cuando la temperatura es constante. (a) Reproduzca la gráfica de presión contra volumen presentada en el vídeo. (b) Utilizando la ecuación del gas ideal, deduzca y superponga en su gráfica de la parte (a) la línea que cabría esperar en la gráfica  $P$ - $V$  a una temperatura más alta que la original y a una temperatura más baja que la original. (c) Haga lo mismo con la gráfica de  $V$  contra  $1/P$ .
- 10.109 Las bolsas de aire de los automóviles se inflan por la descomposición explosiva de azida de sodio, como se muestra en el vídeo **Bolsas de aire (Air Bags, eCapítulo 10.5)**. (a) Si una bolsa de aire debe inflarse con 40.0 L de gas, inicialmente a  $110^\circ\text{C}$  y a una presión de 1.05 atm, ¿qué masa de azida de sodio deberá descomponerse? (b) ¿Qué representa la notación  $\text{O}(\text{s})$  en la reacción de descomposición? (c) ¿Por qué es importante que los reac-

tivos incluyan un oxidante que reaccione con el sodio metálico producido por la descomposición?

- 10.110 Utilice la actividad **Densidad de los gases (Density of Gases, eCapítulo 10.5)** para comparar las densidades de dos gases distintos a la misma presión y temperatura. Explique, en términos de la teoría cinética-molecular, por qué necesitamos la masa molar de un gas para calcular su densidad, pero no para determinar su presión.

$$d = \frac{P \cdot M}{RT} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

- 10.111 En el vídeo **Energía cinética en un gas (Kinetic Energy in a Gas, eCapítulo 10.7)** se muestran las velocidades relativas de los átomos de helio y neón. (a) Si las energías cinéticas promedio de ambos gases son iguales a una temperatura dada, determine con cuánta mayor velocidad se mueven (en promedio) los átomos de helio que los de neón. (b) El hecho de que la energía cinética promedio de un gas sea directamente proporcional a su temperatura absoluta, ¿cómo explica la observación de Boyle de que la presión disminuye al aumentar el volumen a temperatura constante? (c) ¿Cómo explica la observación de Charles que la presión aumenta al incrementarse la temperatura a volumen constante?

# Capítulo 11

## Fuerzas intermoleculares, líquidos y sólidos

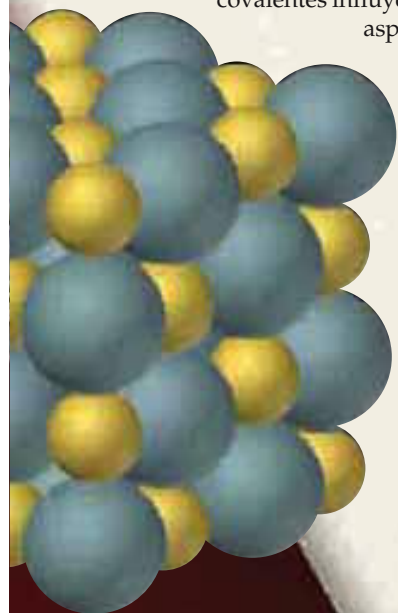
La galena, un mineral formado por  $\text{PbS}$ , ilustra la regularidad de la forma cristalina característica de las redes iónicas.



- 11.1 Comparación molecular de líquidos y sólidos
- 11.2 Fuerzas intermoleculares
- 11.3 Algunas propiedades de los líquidos
- 11.4 Cambios de fase
- 11.5 Presión de vapor
- 11.6 Diagramas de fases
- 11.7 Estructuras de sólidos
- 11.8 Enlaces en los sólidos

**EL VAPOR DE AGUA** —o humedad— del aire, el agua de un lago y el hielo de un glaciar son formas de la misma sustancia,  $H_2O$ . Todas tienen las mismas propiedades químicas, pero sus propiedades físicas muestran grandes diferencias porque las propiedades físicas de una sustancia dependen de su estado físico. En la tabla 11.1 ► se dan algunas propiedades características de cada uno de los estados de la materia. En el capítulo 10 estudiamos el estado gaseoso con cierto detalle. En este capítulo enfocaremos nuestra atención en las propiedades físicas de los líquidos y los sólidos.

Muchas de las sustancias que consideraremos son moleculares. De hecho, prácticamente todas las sustancias que son líquidos a temperatura ambiente son sustancias moleculares. Las fuerzas *dentro* de las moléculas que dan origen a los enlaces covalentes influyen en la forma molecular, las energías de enlace y muchos aspectos del comportamiento químico. Las propiedades físicas de los líquidos y sólidos moleculares, en cambio, se deben en gran medida a **fuerzas intermoleculares**, las fuerzas que existen *entre* las moléculas. En la Sección 10.9 vimos que las atracciones entre las moléculas de un gas dan pie a desviaciones respecto al comportamiento de gas ideal. Pero, ¿cómo surgen tales atracciones? Si entendemos la naturaleza y la intensidad de las fuerzas intermoleculares podremos comenzar a relacionar la composición y la estructura de las moléculas con sus propiedades físicas.



### ► Lo que veremos ◀

- En este capítulo estudiaremos las *fuerzas intermoleculares* que existen en los gases, líquidos y sólidos.
- Las fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras dependen de su polaridad molecular, tamaño y forma.
- Veremos el *punte de hidrógeno*, un tipo especial de fuerza de atracción intermolecular que se da en los compuestos que contienen enlaces O—H, N—H, o F—H.
- La *viscosidad*, una medida de la resistencia al flujo, y la *tensión superficial*, una medida de la resistencia que un líquido opone a cualquier aumento en su área superficial, son propiedades características de los líquidos.
- Exploraremos los cambios de entalpía que acompañan a los *cambios de fase*, las transiciones de la materia entre los estados gaseoso, líquido y sólido.
- Examinaremos el *equilibrio dinámico* que existe entre un líquido y su estado gaseoso, y presentaremos el concepto de *presión de vapor*.
- En un *diagrama de fases*, se muestran gráficamente los equilibrios entre las fases gaseosa, líquida y sólida.
- Los *sólidos cristalinos* se caracterizan por acomodos ordenados de unidades en tres dimensiones. Examinaremos la naturaleza de esos sólidos y la forma más eficiente de acomodar objetos simples en tres dimensiones.
- Los sólidos se pueden caracterizar según el tipo de unidad que constituye el sólido y las fuerzas de atracción entre las unidades.

TABLA 11.1 Algunas propiedades características de los estados de la materia

Gas	Asume tanto el volumen como la forma del recipiente Es compresible Fluye fácilmente La difusión dentro de un gas ocurre rápidamente
Líquido	Asume la forma de la porción del recipiente que ocupa No se expande para llenar el recipiente Es prácticamente incompresible Fluye fácilmente La difusión dentro de un líquido es lenta
Sólido	Conserva su propia forma y volumen Es prácticamente incompresible No fluye La difusión dentro de un sólido ocurre con extrema lentitud

## 11.1 Comparación molecular de líquidos y sólidos

En el capítulo 10 vimos que las propiedades físicas de los gases pueden entenderse en términos de la teoría cinética-molecular. Los gases consisten en una colección de moléculas separadas por grandes distancias y en constante movimiento caótico. La energía cinética media de las moléculas es mucho mayor que la energía media de las atracciones entre ellas. La falta de fuerzas de atracción intensas entre las moléculas permite a un gas expandirse para llenar su recipiente.

En los líquidos, las fuerzas de atracción intermoleculares son lo bastante fuertes como para mantener juntas las moléculas. Por ello, los líquidos son mucho más densos y mucho menos compresibles que los gases. A diferencia de los gases, los líquidos tienen un volumen definido, independiente del tamaño y la forma de su recipiente. Sin embargo, las fuerzas de atracción en los líquidos no tienen la intensidad suficiente para evitar que las moléculas se muevan unas respecto a otras. Por ello, los líquidos pueden vertirse, y asumen la forma de su recipiente.

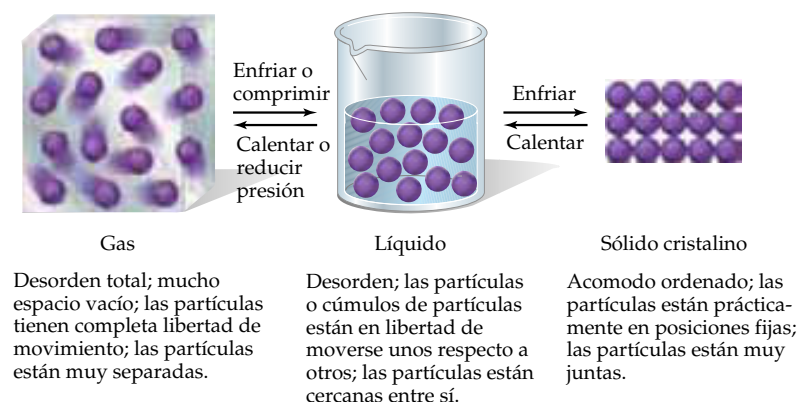
En los sólidos, las fuerzas de atracción intermoleculares son lo bastante intensas no sólo para mantener muy juntas las moléculas, sino para fijarlas prácticamente en su sitio. Los sólidos, al igual que los líquidos, no son muy compresibles, porque las moléculas no tienen mucho espacio libre entre ellas. Es común que las moléculas ocupen posiciones en un patrón altamente regular. Los sólidos que poseen estructuras muy ordenadas se clasifican como *crystalinos*. (La transición de un líquido a un sólido cristalino se parece un poco al cambio que ocurre en un campo de desfiles militares cuando se llama a las tropas para que se formen.) Dado que las partículas de un sólido no están en libertad de tener movimientos de largo alcance, los sólidos son rígidos. No obstante, hay que tener presente que las unidades que forman el sólido, sean iones o moléculas, poseen energía térmica y vibran en su posición. Esta energía de vibración aumenta de amplitud cuando el sólido se calienta. De hecho, la energía podría aumentar hasta el punto en que el sólido se derrite o se sublima.

En la figura 11.1 ► se comparan los tres estados de la materia. Las partículas que componen la sustancia pueden ser átomos individuales, como en el Ar; moléculas, como en el H<sub>2</sub>O; o iones, como en el NaCl. El estado de una sustancia depende en gran medida del balance entre las energías cinéticas de las partículas y las energías de atracción entre partículas. Las energías cinéticas, que dependen de la temperatura, tienden a mantener a las partículas separadas y en movimiento. Las atracciones entre partículas tienden a juntar las partículas. Las sustancias que son gases a temperatura ambiente tienen atracciones entre partículas más débiles que aquellas que son líquidos; las sustancias que son líquidos tienen atracciones más débiles que aquellas que son sólidos. En vista de que las partículas de un sólido o líquido están muy juntas en comparación con las de un gas, a veces llamamos a los sólidos y líquidos *fases condensadas*.

Podemos hacer que una sustancia pase de un estado a otro mediante calentamiento o enfriamiento, lo que altera la energía cinética media de las partículas. Por



Ejercicios con el CD-ROM  
Cambios de estado  
(Changes of State)



◀ **Figura 11.1** Comparación en el nivel molecular de gases, líquidos y sólidos. Las partículas pueden ser átomos, iones o moléculas. La densidad de las partículas en la fase gaseosa está exagerada en comparación con casi todas las situaciones reales.

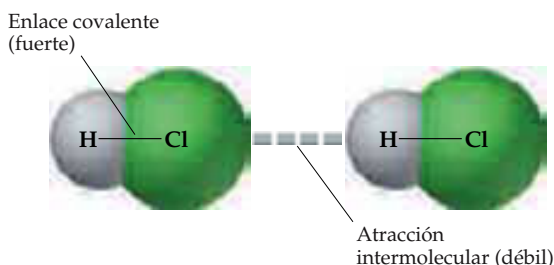
ejemplo, el NaCl, que es sólido a temperatura ambiente, se funde a  $801^{\circ}\text{C}$  y ebulle a  $1413^{\circ}\text{C}$  a una presión de 1 atm. Por otro lado, el  $\text{N}_2\text{O}$ , que es un gas a temperatura ambiente, se licua a  $-88.5^{\circ}\text{C}$  y se solidifica a  $-90.8^{\circ}\text{C}$  a una presión de 1 atm.

Si aumentamos la presión sobre una sustancia, obligamos a las moléculas a juntarse, lo que a su vez da pie a un aumento en la intensidad de las fuerzas intermoleculares. El propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) es un gas a temperatura ambiente y 1 atm de presión, mientras que el propano licuado (LP) es un líquido a temperatura ambiente porque se almacena a una presión mucho mayor.

## 11.2 Fuerzas intermoleculares

Las intensidades de las fuerzas intermoleculares de diferentes sustancias varían dentro de un intervalo amplio, pero generalmente son mucho más débiles que los enlaces iónicos o covalentes (Figura 11.2 ▼). Por tanto, se requiere menos energía para evaporar un líquido o fundir un sólido que para romper enlaces covalentes en las moléculas. Por ejemplo, sólo se requiere  $16\text{ kJ/mol}$  para vencer las atracciones intermoleculares entre las moléculas de HCl en el HCl líquido y vaporizarlo. En contraste, la energía necesaria para romper el enlace covalente y disociar el HCl en átomos de H y Cl es de  $431\text{ kJ/mol}$ . Así, cuando una sustancia molecular como el HCl cambia de sólido a líquido a gas, las moléculas permanecen intactas.

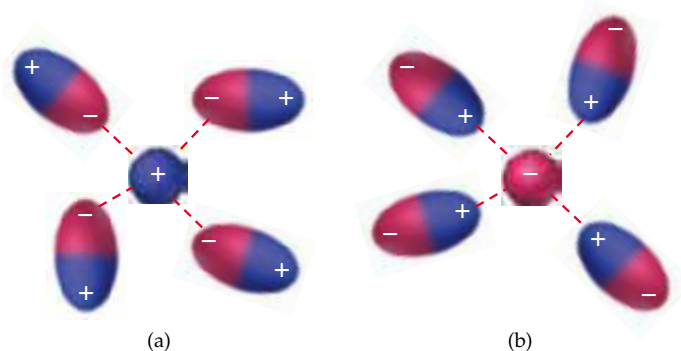
Muchas propiedades de los líquidos, incluido su *punto de ebullición*, reflejan la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, dado lo débil de las fuerzas entre las moléculas de HCl, el HCl ebulle a una temperatura muy baja,  $-85^{\circ}\text{C}$ , a presión atmosférica. Un líquido ebulle cuando se forman burbujas de su vapor dentro del líquido. Las moléculas de un líquido deben vencer sus fuerzas de atracción para separarse y formar un vapor. Cuanto más intensas son las fuerzas de atracción, más alta es la temperatura a la que el líquido ebulle. Asimismo, el *punto de fusión* de un sólido aumenta al incrementarse la intensidad de las fuerzas intermoleculares.



◀ **Figura 11.2** Comparación de un enlace covalente (una fuerza intramolecular) y una atracción intermolecular.



► **Figura 11.3** Ilustración de la orientación preferida de las moléculas polares hacia los iones. El extremo negativo de la molécula polar está orientado hacia un catión (a), y el extremo positivo, hacia un anión (b).



Se sabe que existen tres tipos de fuerzas de atracción entre moléculas neutras: fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y fuerzas de puente de hidrógeno. Estas fuerzas también se denominan *fuerzas de van der Waals*, por Johannes van der Waals, quien dedujo la ecuación para predecir la desviación de los gases respecto al comportamiento ideal. ∞ (Sección 10.9) Otro tipo de fuerza de atracción, la fuerza ion-dipolo, es importante en las disoluciones. Los cuatro tipos de fuerzas son de naturaleza electrostática, es decir, implican atracciones entre especies positivas y negativas. Todas suelen tener una intensidad de menos del 15% de la de los enlaces covalentes o iónicos.

### Fuerzas ion-dipolo

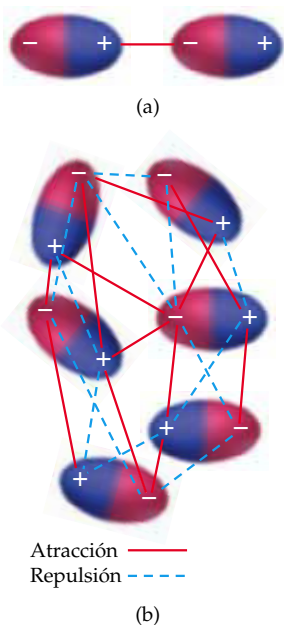
Existe una **fuerza ion-dipolo** entre un ion y la carga parcial de un extremo de una molécula polar. Las moléculas polares son dipolos; tienen un extremo positivo y uno negativo. ∞ (Sección 9.3) Recordemos, por ejemplo, que el HCl es una molécula polar a causa de la diferencia de electronegatividad de los átomos de H y de Cl.

Los iones positivos son atraídos hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que los iones negativos son atraídos hacia el extremo positivo, como se muestra en la figura 11.3 ▲. La magnitud de la atracción aumenta al incrementarse la carga del ion o la magnitud del momento dipolar. Las fuerzas ion-dipolo tienen especial importancia en las disoluciones de sustancias iónicas en líquidos polares, como una disolución de NaCl en agua. Estudiaremos con mayor detalle estas disoluciones en la Sección 13.1.

### Fuerzas dipolo-dipolo

Las moléculas polares neutras se atraen cuando el extremo positivo de una de ellas está cerca del extremo negativo de otra, como en la figura 11.4(a) ◀. Estas **fuerzas dipolo-dipolo** sólo son eficaces cuando las moléculas polares están muy juntas, y generalmente son más débiles que las fuerzas ion-dipolo.

En los líquidos, las moléculas polares están en libertad de moverse unas respecto a otras. Como se aprecia en la figura 11.4(b), a veces están en orientaciones que son atractivas y a veces en orientaciones repulsivas. Dos moléculas que se atraen pasan más tiempo cerca una de otra que dos que se repelen, por lo que el efecto global es una atracción neta. Si examinamos diversos líquidos, observaremos que *para moléculas con masas y tamaños aproximadamente iguales, la intensidad de las atracciones intermoleculares aumenta al incrementarse la polaridad*. Podemos ver esta tendencia en la tabla 11.2 ►, que presenta varias sustancias con masa molecular parecida pero diferente momento dipolar. Obsérvese que el punto de ebullición aumenta al incrementarse el momento dipolar. Para que operen fuerzas dipolo-dipolo, las moléculas deben poder juntarse en la orientación correcta. Por tanto, en el caso de moléculas con polaridad pareci-



▲ **Figura 11.4** (a) Interacción electrostática de dos moléculas polares. (b) Interacción de muchos dipolos en un estado condensado.

**TABLA 11.2 Masas moleculares, momentos dipolares y puntos de ebullición de varias sustancias orgánicas simples**

Sustancia	Masa molecular (uma)	Momento dipolar $\mu$ (D)	Punto de ebullición (K)
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.1	231
Éter dimetílico, $\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1.3	248
Cloruro de metilo, $\text{CH}_3\text{Cl}$	50	1.9	249
Acetaldehído, $\text{CH}_3\text{CHO}$	44	2.7	294
Acetonitrilo, $\text{CH}_3\text{CN}$	41	3.9	355

da, las que tienen menor volumen molecular generalmente experimentan fuerzas de atracción dipolo-dipolo más intensas.

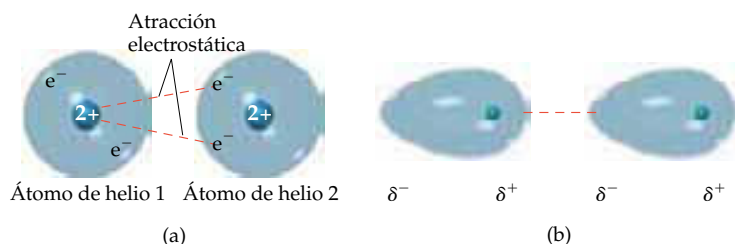
### Fuerzas de dispersión de London

No puede haber fuerzas dipolo-dipolo entre átomos y moléculas no polares. Sin embargo, debe haber algún tipo de interacciones de atracción, porque los gases no polares pueden licuarse. El primero en proponer un origen para esta atracción fue el físico alemán-estadounidense Fritz London en 1930. London reconoció que el movimiento de los electrones en un átomo o molécula puede crear un momento dipolar *instantáneo*.

En un conjunto de átomos de helio, por ejemplo, la distribución *media* de los electrones alrededor de cada núcleo es esféricamente simétrica. Los átomos son no polares y no poseen un momento dipolar permanente. La distribución instantánea de los electrones, empero, puede ser diferente de la distribución media. Si pudiéramos congelar el movimiento de los electrones de un átomo de helio en un instante dado, ambos electrones podrían estar en el mismo lado del núcleo. Justo en ese instante, entonces, el átomo tendría un momento dipolar instantáneo.

Dado que los electrones se repelen, los movimientos de los electrones de un átomo influyen en los movimientos de los electrones de los vecinos cercanos. Así, el dipolo temporal de un átomo puede inducir un dipolo similar en un átomo adyacente y hacer que los átomos se atraigan como se muestra en la figura 11.5 ▼. Esta interacción atractiva se denomina **fuerza de dispersión de London** (o simplemente fuerza de dispersión) y, al igual que las fuerzas dipolo-dipolo, sólo es significativa cuando las moléculas están muy cercanas unas a otras.

La facilidad con que la distribución de carga de una molécula puede distorsionarse por la acción de un campo eléctrico externo es su **polarizabilidad**. Podemos ver la polarizabilidad de una molécula como una medida de la “maleabilidad” de su nube de electrones; cuanto mayor es la polarizabilidad de una molécula, más fácilmente puede distorsionarse su nube de electrones para crear un dipolo momentáneo. Por tanto, las moléculas más polarizables tienen fuerzas de dispersión de London más intensas. En general, las moléculas más grandes tienden a tener una polarizabilidad mayor porque tienen un mayor número de electrones y los electrones están más lejos del núcleo. Por tanto, la intensidad de las fuerzas de dispersión de London tiende a aumentar al incrementarse el tamaño molecular. Dado que el tamaño y la masa moleculares suelen ir en paralelo, *la intensidad de las fuerzas de dispersión tiende a*



◀ **Figura 11.5** Dos representaciones esquemáticas de los dipolos instantáneos en dos átomos de helio adyacentes, que indican la atracción electrostática entre ellos.



*n*-Pentano (p. eb. = 309.4 K)



Neopentano (p. eb. = 282.7 K)

▲ **Figura 11.6** La forma molecular afecta la atracción intermolecular. Las moléculas de *n*-pentano tienen más contacto unas con otras que las moléculas de neopentano. Por ello, el *n*-pentano tiene fuerzas de atracción intermoleculares más intensas y por ende un punto de ebullición (p. eb.) más alto.

**TABLA 11.3** Puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles

Halógeno	Masa molecular (uma)	Punto de ebullición (K)	Gas noble	Masa molecular (uma)	Punto de ebullición (K)
F <sub>2</sub>	38.0	85.1	He	4.0	4.6
Cl <sub>2</sub>	71.0	238.6	Ne	20.2	27.3
Br <sub>2</sub>	159.8	332.0	Ar	39.9	87.5
I <sub>2</sub>	253.8	457.6	Kr	83.8	120.9
			Xe	131.3	166.1

umentar al incrementarse el peso molecular. Así, los puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles aumentan al incrementarse la masa molecular (Tabla 11.3 ▲).

La forma de las moléculas también influye en la magnitud de las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, el *n*-pentano\* y el neopentano, que se ilustran en la figura 11.6 ◀, tienen la misma fórmula molecular, (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), pero el punto de ebullición del *n*-pentano es 27 K más alto que el del neopentano. La diferencia puede achacarse a la forma que tiene cada molécula. La atracción global entre moléculas es mayor en el *n*-pentano porque las moléculas pueden entrar en contacto a todo lo largo de la molécula, que es larga y aproximadamente cilíndrica. No puede haber tanto contacto entre las moléculas más compactas, casi esféricas, del neopentano.

Las fuerzas de dispersión operan entre todas las moléculas, sean polares o no polares. Las moléculas polares experimentan atracciones dipolo-dipolo, pero también experimentan fuerzas de dispersión al mismo tiempo. De hecho, las fuerzas de dispersión entre las moléculas polares suelen contribuir más a las atracciones intermoleculares que las fuerzas dipolo-dipolo. En el caso del HCl, por ejemplo, se estima que las fuerzas de dispersión representan más del 80% de la atracción total entre las moléculas; las atracciones dipolo-dipolo dan cuenta del resto.

Al comparar las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares, resultan útiles las generalizaciones siguientes:

1. Si las moléculas tienen forma y peso molecular comparables, las fuerzas de dispersión son aproximadamente iguales. En este caso, las diferencias en las magnitudes de las fuerzas de atracción se deben a diferencias en las intensidades de las atracciones dipolo-dipolo, y las moléculas más polares tienen las atracciones más fuertes.
2. Si las moléculas difieren ampliamente en su peso molecular, las fuerzas de dispersión suelen ser las decisivas. En este caso, las diferencias en las magnitudes de las fuerzas de atracción casi siempre pueden asociarse a diferencias en los pesos moleculares, y la molécula con mayor masa tiene las atracciones más fuertes.

El puente de hidrógeno, que veremos después del EJERCICIO TIPO 11.1, es un tipo de atracción intermolecular que suele ser más intensa que las fuerzas de dispersión.

#### EJERCICIO TIPO 11.1

Los momentos dipolares del acetonitrilo, CH<sub>3</sub>CN, y del yoduro de metilo, CH<sub>3</sub>I, son 3.9 D y 1.62 D, respectivamente. (a) ¿Cuál de estas sustancias tendrá mayores atracciones dipolo-dipolo entre sus moléculas? (b) ¿Cuál tendrá las mayores atracciones de dispersión de London? (c) Los puntos de ebullición de CH<sub>3</sub>CN y CH<sub>3</sub>I son 354.8 K y 315.6 K, respectivamente. ¿Cuál sustancia tiene mayores fuerzas de atracción globalmente?

**Solución** (a) La magnitud de las atracciones dipolo-dipolo aumenta al incrementarse el momento dipolar de la molécula. Por tanto, las moléculas de CH<sub>3</sub>CN se atraen con fuerzas dipolo-dipolo más intensas que las de CH<sub>3</sub>I. (b) Cuando las moléculas difieren en su masa molecular, la

\* La *n* de *n*-pentano es una abreviatura de la palabra *normal*. Un hidrocarburo normal es uno en el que los átomos de carbono están dispuestos en una cadena recta. ∞ (Sección 2.9)

molécula más masiva generalmente tiene las mayores atracciones de dispersión. En este caso,  $\text{CH}_3\text{I}$  (142.0 uma) es mucho más masivo que  $\text{CH}_3\text{CN}$  (41.0 uma), así que las fuerzas de dispersión son más fuertes en  $\text{CH}_3\text{I}$ . (c) Puesto que  $\text{CH}_3\text{CN}$  tiene el punto de ebullición más alto, podemos concluir que se requiere más energía para superar las fuerzas de atracción entre las moléculas de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Por tanto las atracciones intermoleculares totales son más fuertes en el  $\text{CH}_3\text{CN}$ , lo que sugiere que las fuerzas dipolo-dipolo son decisivas al comparar estas dos sustancias. No obstante, las fuerzas de dispersión desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

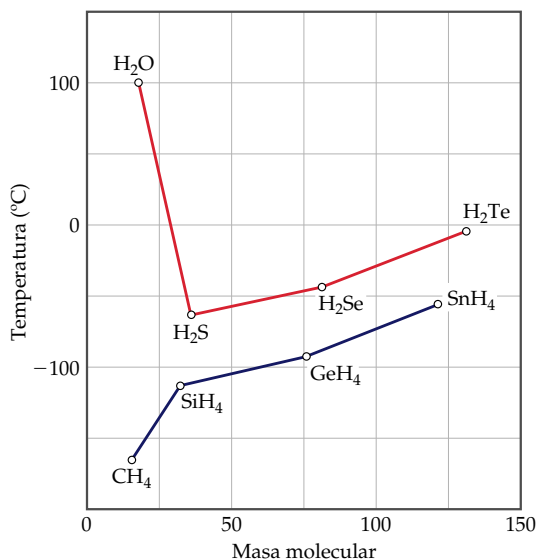
De  $\text{Br}_2$ , Ne, HCl, HBr y  $\text{N}_2$ , ¿cuál es más probable que tenga (a) las fuerzas de dispersión intermoleculares más grandes; (b) las fuerzas de atracción dipolo-dipolo más grandes?

Respuestas: (a)  $\text{Br}_2$ ; (b) HCl

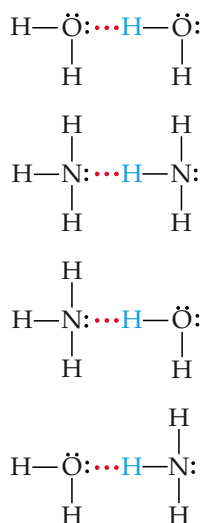
## Puentes de hidrógeno

En la figura 11.7 ▼ se muestran los puntos de ebullición de los compuestos simples de hidrógeno con los elementos de los grupos 4A y 6A. En general, el punto de ebullición aumenta al incrementarse el peso molecular, porque las fuerzas de dispersión son más grandes. La excepción notable a esta tendencia es el  $\text{H}_2\text{O}$ , cuyo punto de ebullición es mucho más alto que el que cabría esperar con base en su peso molecular. Los compuestos  $\text{NH}_3$  y HF también tienen puntos de ebullición anormalmente altos. En realidad, estos compuestos tienen muchas características que las distinguen de otras sustancias con peso molecular y polaridad similares. Por ejemplo, el agua tiene un punto de fusión alto, calor específico alto y calor de vaporización alto. Todas estas propiedades indican que las fuerzas entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  son anormalmente intensas.

Estas fuertes atracciones intermoleculares del  $\text{H}_2\text{O}$  son resultado de los puentes de hidrógeno. Los **puentes de hidrógeno** son un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar (sobre todo un enlace  $\text{H}-\text{F}$ ,  $\text{H}-\text{O}$  o  $\text{H}-\text{N}$ ) y un par de electrones no compartido en un ion o átomo electronegativo pequeño cercano (usualmente un átomo F, O o N de otra molécula). Por ejemplo, existe un puente de hidrógeno entre el átomo de H de una molécula de HF y el átomo de F de una molécula de HF adyacente,  $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{H}$  (donde los puntos representan el puen-



◀ **Figura 11.7** Puntos de ebullición de los hidruros del grupo 4A (abajo) y del grupo 6A (arriba) en función del peso molecular.



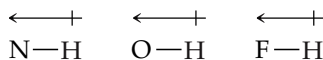
▲ **Figura 11.8** Ejemplos de puentes de hidrógeno. Las líneas continuas representan enlaces covalentes; las líneas punteadas rojas representan puentes de hidrógeno.



▲ **Figura 11.9** En común con la mayor parte de las sustancias, la fase sólida de la parafina es más densa que la fase líquida, y por ello el sólido se hunde en el líquido (izquierda). En contraste, la fase sólida del agua, hielo, es menos densa que su fase líquida (derecha), y esto hace que el hielo flote en el agua. Richard Megna/Fundamental Photographs.

te de hidrógeno entre las moléculas). En la figura 11.8 ◀ se muestran varios ejemplos adicionales.

Los puentes de hidrógeno pueden considerarse atracciones dipolo-dipolo únicas. Dado que F, N y O son tan electronegativos, un enlace entre el hidrógeno y cualquiera de estos tres elementos es muy polar, con el hidrógeno en el extremo positivo:



El átomo de hidrógeno no tiene electrones internos; por tanto, el lado positivo del dipolo de enlace tiene la carga concentrada del protón parcialmente expuesto del núcleo de hidrógeno. Esta carga positiva es atraída hacia la carga negativa de un átomo electronegativo de una molécula cercana. Dado el tamaño tan pequeño del hidrógeno deficiente en electrones, se puede acercar mucho a un átomo electronegativo e interactuar fuertemente con él.

Las energías de los puentes de hidrógeno varían de unos 4 kJ/mol hasta cerca de 25 kJ/mol; por tanto, son mucho más débiles que los enlaces químicos ordinarios (véase la tabla 8.4). No obstante, puesto que los puentes de hidrógeno son generalmente más fuertes que las atracciones dipolo-dipolo o las fuerzas de dispersión, desempeñan papeles importantes en muchos sistemas químicos, incluidos algunos con importancia biológica. Por ejemplo, los puentes de hidrógeno ayudan a estabilizar la estructura de las proteínas, que son componentes clave de la piel, los músculos y otros tejidos estructurales de los animales (véase la Sección 25.9). Los puentes de hidrógeno también hacen posible la transmisión de información genética mediante DNA. ∞ (Sección 25.11).

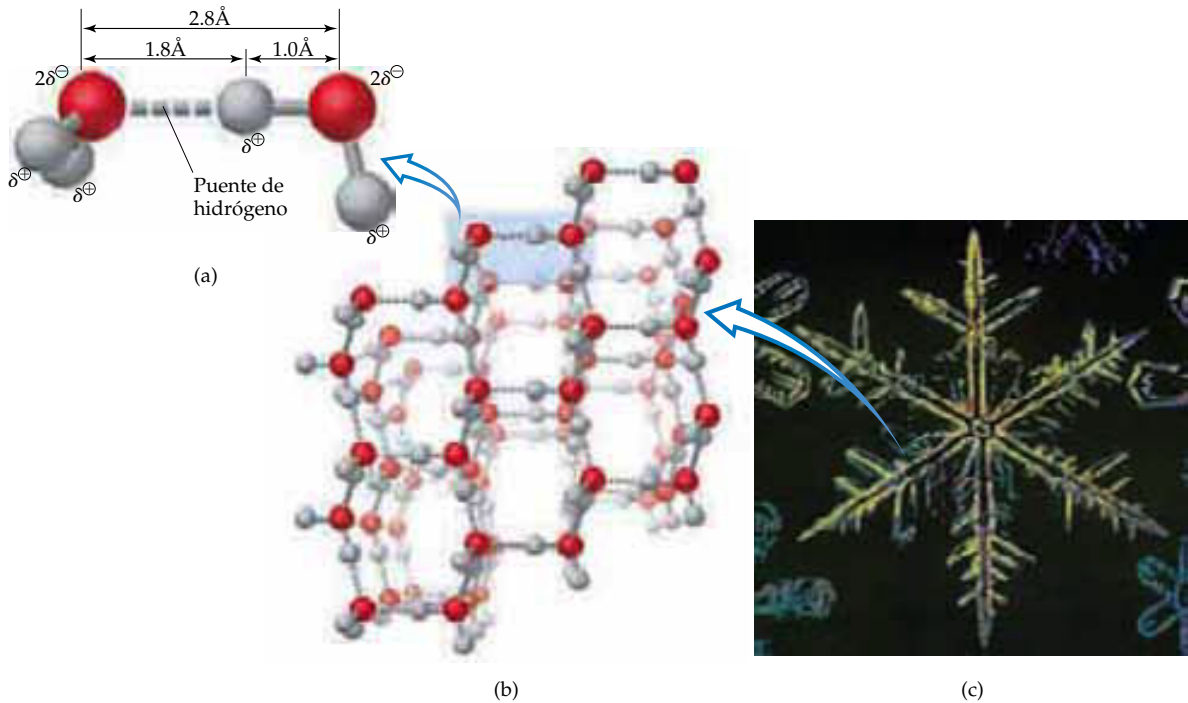
Una de las consecuencias notables de los puentes de hidrógeno se observa al comparar la densidad del hielo con la del agua líquida. En casi todas las sustancias, las moléculas del sólido están empaçadas más densamente que en el líquido; por ello, la fase sólida es más densa que la líquida (Figura 11.9 ◀). En contraste, la densidad del hielo a 0°C (0.917 g/mL) es menor que la del agua líquida a 0°C (1.00 g/mL), así que el hielo flota en el agua líquida (Figura 11.9).

La baja densidad del hielo en comparación con el agua líquida se puede entender en términos de las interacciones de puentes de hidrógeno entre las moléculas del agua. En el estado líquido, cada molécula de agua experimenta interacciones con sus vecinas que cambian continuamente. Los puentes de hidrógeno son un importante componente de tales interacciones. Las moléculas se acercan unas a otras lo más posible, pese a que sus movimientos térmicos las mantienen en constante desplazamiento. Sin embargo, al congelarse el agua, las moléculas adoptan la disposición ordenada abierta que se muestra en la figura 11.10 ▶. Este acomodo hace que las interacciones de puentes de hidrógeno entre las moléculas sean óptimas, pero da lugar a una estructura menos densa para el hielo en comparación con la del agua líquida: una masa dada de hielo ocupa un mayor volumen que la misma masa de agua líquida.



PORQUE ESTÁ FRÍO. EL HIELO QUIERE CALENTARSE, ASÍ QUE SUBE A LA SUPERFICIE DE LOS LÍQUIDOS PARA ESTAR MÁS CERCA DEL SOL.





▲ **Figura 11.10** (a) Puentes de hidrógeno entre dos moléculas de agua. Las distancias que se muestran son las que se observan en el hielo. (b) El acomodo de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el hielo. Cada átomo de hidrógeno de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  está orientado hacia un par no enlazante de electrones de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adyacente. El resultado es que el hielo tiene una disposición hexagonal abierta de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . (c) La forma hexagonal es característica de los copos de nieve.

La densidad más baja del hielo en comparación con la del agua líquida afecta profundamente la vida en la Tierra. Puesto que el hielo flota (Figura 11.9), cubre la parte superior del agua cuando un lago se congela en invierno, y aísla el agua que está abajo. Si el hielo fuera más denso que el agua, el hielo que se forma en la superficie de un lago se hundiría al fondo, y el lago podría congelarse por completo. Casi ningún organismo acuático podría sobrevivir en tales condiciones. La expansión del agua al congelarse (Figura 11.11 ▼) es también lo que hace que las tuberías de agua se revienten cuando el tiempo está muy frío.

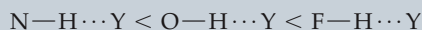


◀ **Figura 11.11** El agua es una de las pocas sustancias que se expande al congelarse. La expansión se debe a que la estructura del hielo es más abierta que la del agua líquida.



## Una perspectiva más detallada Tendencias en los puentes de hidrógeno

Si el puente de hidrógeno es el resultado de una interacción electrostática entre el dipolo de enlace  $X-H$  y un par de electrones no compartido de otro átomo,  $Y$ , entonces la fuerza de los puentes de hidrógeno deberá aumentar al incrementarse el dipolo de enlace  $X-H$ . Así, para el mismo  $Y$ , cabe esperar que la fuerza de los puentes de hidrógeno aumente en la serie

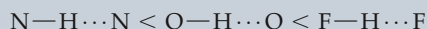


Y así sucede. Pero, ¿qué propiedad de  $Y$  determina la fuerza del puente de hidrógeno? El átomo  $Y$  debe poseer un par no compartido de electrones que atraiga al extremo positivo del dipolo  $X-H$ . Este par de electrones no debe ser demasiado difuso espacialmente; si los electrones ocupan un volumen demasiado grande, el dipolo  $X-H$  no experimentará una atracción dirigida fuerte. Por esta razón, vemos que los puentes de hidrógeno no son muy fuertes si  $Y$  no es un átomo pequeño, altamente electronegativo, específicamente  $N$ ,  $O$  o  $F$ . Entre estos tres elementos, los puentes de hidrógeno son más fuertes cuando el par de electrones no es atraído con *demasiada* fuerza hacia su propio núcleo. La electronegatividad de  $Y$  es una buena

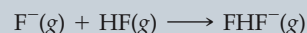
medida de este aspecto. Por ejemplo, la electronegatividad del nitrógeno es menor que la del oxígeno; por tanto, el nitrógeno es mejor donador del par de electrones al enlace  $X-H$ . Para un enlace  $X-H$  dado, la fuerza de los puentes de hidrógeno aumenta en el orden



Si  $X$  y  $Y$  son el mismo, la energía de los puentes de hidrógeno aumenta en el orden



Si el átomo  $Y$  lleva una carga negativa, el par de electrones puede formar puentes de hidrógeno especialmente fuertes. El puente de hidrógeno en el ion  $F-H \cdots F^-$  está entre los más fuertes que se conocen; la reacción



tiene un valor de  $\Delta H$  de cerca de  $-155$  kJ/mol.

### EJERCICIO TIPO 11.2

¿En cuáles de las sustancias siguientes es probable que los puentes de hidrógeno desempeñen un papel importante para determinar las propiedades físicas: metano ( $CH_4$ ), hidracina ( $H_2NNH_2$ ), fluoruro de metilo ( $CH_3F$ ) o sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ )?

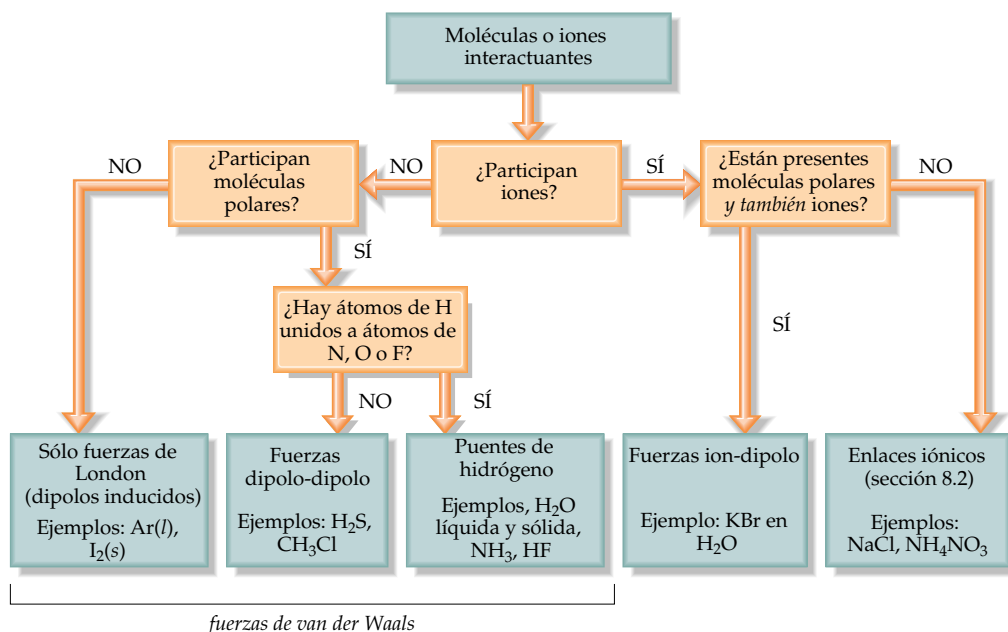
**Solución** Todos estos compuestos contienen hidrógeno, pero suele haber puentes de hidrógeno cuando el hidrógeno está unido directamente a  $N$ ,  $O$  o  $F$ . También debe haber un par no compartido de electrones en un átomo electronegativo (por lo regular  $N$ ,  $O$  o  $F$ ) de una molécula cercana. Estos criterios eliminan a  $CH_4$  y  $H_2S$ , que no contienen  $H$  unido a  $N$ ,  $O$  o  $F$ . También eliminan a  $CH_3F$  cuya estructura de Lewis muestra un átomo central de  $C$  rodeado por tres átomos de  $H$  y uno de  $F$ . (El carbono siempre forma cuatro enlaces, mientras que el hidrógeno y el flúor forman uno cada uno.) Puesto que la molécula contiene un enlace  $C-F$  y no un enlace  $H-F$ , no forma puentes de hidrógeno. En  $H_2NNH_2$ , empero, encontramos enlaces  $N-H$ . Por tanto, se forman puentes de hidrógeno entre las moléculas.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿En cuáles de las sustancias siguientes puede haber puentes de hidrógeno apreciables: cloruro de metileno ( $CH_2Cl_2$ ), fosfina ( $PH_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $HOOH$ ) o acetona ( $CH_3COCH_3$ )?  
**Respuesta:**  $HOOH$

## Comparación de fuerzas intermoleculares

Podemos identificar las fuerzas intermoleculares que operan en una sustancia considerando su composición y estructura. Las fuerzas de dispersión están presentes en todas las sustancias. La intensidad de estas fuerzas aumenta al incrementarse el peso molecular, pero también depende de la forma de las moléculas. Las fuerzas dipolo-dipolo se suman al efecto de las fuerzas de dispersión y se encuentran en las moléculas polares. Los puentes de hidrógeno, que requieren átomos de  $H$  unidos a  $F$ ,  $O$  o  $N$ , también se suman al efecto de las fuerzas de dispersión. Los puentes de hidrógeno suelen ser el tipo más intenso de fuerza intermolecular. Ninguna de estas fuerzas intermoleculares, empero, es tan fuerte como los enlaces iónicos o covalentes ordinarios. En la figura 11.12 se presenta una forma sistemática de identificar los tipos de fuerzas intermoleculares en un sistema dado, incluidas las fuerzas ion-dipolo e ion-ion.



▲ **Figura 11.12** Diagrama de flujo para reconocer los tipos principales de fuerzas intermoleculares. En todos los casos están presentes fuerzas de dispersión de London. La intensidad de las demás fuerzas generalmente aumenta de izquierda a derecha.



Ejercicios con el CD-ROM  
Fuerzas intermoleculares  
(Intermolecular Forces)

### EJERCICIO TIPO 11.3

Nombre las sustancias  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$  y  $\text{Ne}$  en orden de punto de ebullición creciente.

#### Solución

**Análisis:** Necesitamos relacionar las propiedades de las sustancias dadas con el punto de ebullición.

**Estrategia:** El punto de ebullición depende en parte de las fuerzas de atracción dentro del líquido. Necesitamos ordenar las sustancias según la intensidad relativa de los distintos tipos de fuerzas.

**Resolución:** Las fuerzas de atracción son más intensas en las sustancias iónicas que en las moleculares, así que el  $\text{BaCl}_2$  deberá tener el punto de ebullición más alto. Las fuerzas intermoleculares de las demás sustancias dependen del peso molecular, la polaridad y los puentes de hidrógeno. Los pesos moleculares son  $\text{H}_2$  (2),  $\text{CO}$  (28),  $\text{HF}$  (20) y  $\text{Ne}$  (20). El punto de ebullición del  $\text{H}_2$  deberá ser el más bajo porque es no polar y tiene el peso molecular más bajo. Los pesos moleculares de  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$  y  $\text{Ne}$  son aproximadamente iguales. Dado que el  $\text{HF}$  puede formar puentes de hidrógeno, deberá tener el punto de ebullición más alto de los tres. El que sigue es el  $\text{CO}$ , que es ligeramente polar y tiene el peso molecular más alto. Por último, el  $\text{Ne}$ , que es no polar, deberá tener el punto de ebullición más bajo de estos tres. El orden predicho para los puntos de ebullición es entonces



**Comprobación:** Los puntos de ebullición normales reales son  $\text{H}_2$  (20 K),  $\text{Ne}$  (27 K),  $\text{CO}$  (83 K),  $\text{HF}$  (293 K) y  $\text{BaCl}_2$  (1813 K), lo que concuerda con nuestras predicciones.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) Identifique las fuerzas intermoleculares presentes en las sustancias siguientes y (b) seleccione la sustancia que tenga el punto de ebullición más alto:  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

**Respuestas:** (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  sólo tiene fuerzas de dispersión, mientras que las otras dos sustancias tienen fuerzas de dispersión y puentes de hidrógeno; (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



## 11.3 Algunas propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares que acabamos de ver nos pueden ayudar a entender muchas propiedades conocidas de los líquidos y los sólidos. En esta sección examinaremos dos propiedades importantes de los líquidos: viscosidad y tensión superficial.

### Viscosidad



▲ **Figura 11.13** La Sociedad de Ingenieros Automovilísticos (SAE) ha establecido números para indicar la viscosidad de los aceites para motores. Cuanto más alto es el número, mayor es la viscosidad a cualquier temperatura dada. El aceite para motor SAE 40 de la izquierda es más viscoso y fluye más lentamente que el aceite SAE 10, menos viscoso, de la derecha.

Algunos líquidos, como la melaza y el aceite para motor, fluyen muy lentamente; otros, como el agua y la gasolina, fluyen fácilmente. La resistencia a fluir que presenta un líquido es su **viscosidad**. Cuanto mayor es la viscosidad de un líquido, más lentamente fluye. La viscosidad puede medirse determinando el tiempo que cierta cantidad del líquido tarda en fluir a través de un tubo delgado bajo la influencia de la gravedad. Los líquidos más viscosos tardan más (Figura 11.13 ◀). La viscosidad también puede determinarse midiendo la velocidad con la que esferas de acero caen a través del líquido. Las esferas caen más lentamente al aumentar la viscosidad. La unidad común de viscosidad es el *poise*, que equivale a 1 g/cm·s. Es común dar las viscosidades en centipoises (cP), que equivalen a 0.01 poise (P).

La viscosidad tiene que ver con la facilidad con que moléculas individuales del líquido pueden moverse unas respecto a otras; por tanto, depende de las fuerzas de atracción entre las moléculas y de la existencia de características estructurales que pudieran hacer que las moléculas se enreden. Es por ello que, en una serie de compuestos emparentados, la viscosidad aumenta al incrementarse el peso molecular, como se ilustra en la tabla 11.4 ▼. Para cualquier sustancia dada, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. El octano, por ejemplo, tiene una viscosidad de 0.706 cP a 0°C, y de 0.433 cP a 40°C. A temperaturas más altas, la mayor energía cinética de las moléculas vence más fácilmente las fuerzas de atracción entre ellas.

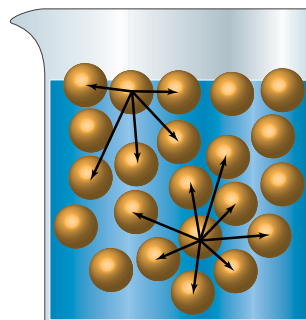
**TABLA 11.4** Viscosidades de una serie de hidrocarburos a 20°C

Sustancia	Fórmula	Viscosidad (cP)
Hexano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.326
Heptano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.409
Octano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.542
Nonano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.711
Decano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.42

### Tensión superficial

Cuando colocamos agua en una superficie cerosa, forma gotas casi esféricas. Este comportamiento se debe a un desequilibrio entre las fuerzas intermoleculares en la superficie del líquido, como se muestra en la figura 11.14 ▼. Observe que las mo-

► **Figura 11.14** Vista a nivel molecular de las fuerzas intermoleculares que actúan sobre una molécula en la superficie de un líquido, en comparación con las que actúan sobre ella en el interior.





◀ **Figura 11.15** La tensión superficial permite a un insecto como el zapatero “caminar” sobre agua.

lécúlas del interior experimentan atracciones iguales en todas direcciones, mientras que las de la superficie experimentan una fuerza neta hacia adentro. Esta fuerza tira de las moléculas de la superficie para llevarlas al interior y así reducir el área superficial. (La esfera es la forma que tiene el área superficial más pequeña para un volumen dado.) La fuerza hacia adentro también hace que las moléculas de la superficie se junten más, lo que hace que el líquido se comporte como si tuviera una piel. Este efecto permite a una aguja cuidadosamente colocada flotar en la superficie del agua, y a algunos insectos “caminar” en agua (Figura 11.15 ▲) aunque la densidad de todos estos objetos sea mayor que la del agua.

Una medida de las fuerzas hacia adentro que deben vencerse para expandir el área superficial de un líquido está dada por su tensión superficial. La **tensión superficial** es la energía requerida para aumentar el área superficial de un líquido en una unidad de área. Por ejemplo, la tensión superficial del agua a 20°C es de  $7.29 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ , lo que significa que es necesario suministrar  $7.29 \times 10^{-2} \text{ J}$  de energía para aumentar en  $1 \text{ m}^2$  el área superficial de una cantidad dada de agua. El agua tiene una tensión superficial elevada a causa de sus fuertes puentes de hidrógeno. La tensión superficial del mercurio es aún mayor ( $4.6 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$ ) a causa de los enlaces metálicos, más fuertes aún, entre los átomos de mercurio.

Las fuerzas intermoleculares que unen moléculas similares unas a otras, como los puentes de hidrógeno del agua, se llaman *fuerzas de cohesión*. Las fuerzas intermoleculares que unen una sustancia a una superficie se llaman *fuerzas de adhesión*. El agua colocada en un tubo de vidrio se adhiere al vidrio porque las fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio son más intensas aún que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del agua. Por ello, la superficie curva, o *menisco*, de la parte superior del agua tiene forma de U (Figura 11.16 ►). En el mercurio, en cambio, el menisco tiene una curva hacia abajo en los puntos en que el metal hace contacto con el vidrio. En este caso las fuerzas de cohesión entre los átomos de mercurio son mucho más intensas que las fuerzas de adhesión entre los átomos de mercurio y el vidrio.

Si colocamos un tubo de vidrio de diámetro pequeño (un capilar) en agua, el líquido sube por el tubo. El ascenso de líquidos por tubos muy angostos se denomina **acción capilar**. Las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo tienden a aumentar el área superficial del líquido. La tensión superficial del líquido tiende a reducir el área, y tira del líquido subiéndolo por el tubo. El líquido sube hasta que las fuerzas de adhesión y cohesión se equilibran con la fuerza de la gravedad sobre el líquido. La acción capilar ayuda a que el agua y los nutrimentos disueltos suban por los tallos de las plantas.

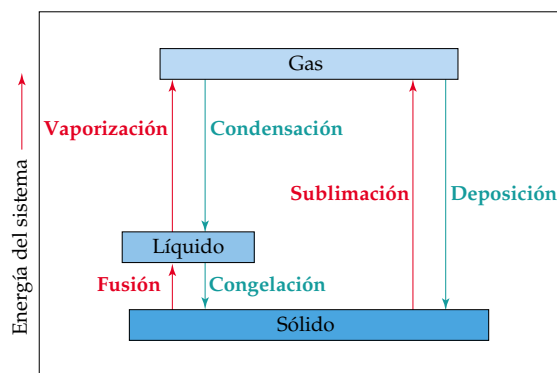


▲ **Figura 11.16** Comparación entre el menisco del agua y el del mercurio en un tubo similar.

## 11.4 Cambios de fase

Si dejamos agua en un vaso destapado durante varios días, se evapora. Un cubo de hielo que se deja en una habitación tibia pronto se derrite. El  $\text{CO}_2$  sólido (hielo seco) se *sublima* a temperatura ambiente; es decir, pasa directamente del estado sólido al de vapor. En general, todo estado de la materia puede cambiar a cualquiera de los otros dos estados. En la figura 11.17 ► se muestra el nombre asociado a cada una de estas transformaciones, las cuales se denominan **cambios de fase** o cambios de estado.

► **Figura 11.17** Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase entre los tres estados de la materia, y los nombres asociados a ellos.



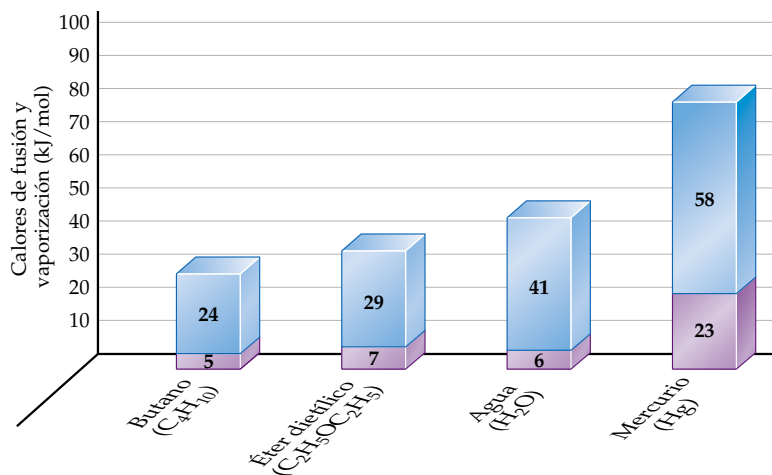
### Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

Todo cambio de fase va acompañado por un cambio en la energía del sistema. En una red sólida, por ejemplo, las moléculas o iones están en posiciones relativamente fijas unas respecto a otras, y se acomodan muy juntas a fin de reducir al mínimo la energía del sistema. Al aumentar la temperatura del sólido, sus unidades componentes vibran en torno a sus posiciones de equilibrio con un movimiento cada vez más vigoroso. Cuando el sólido se derrite, sus unidades componentes quedan en libertad de moverse unas respecto a otras, lo cual normalmente implica que aumentan sus separaciones medias. Este proceso se llama *fusión*. El aumento en la libertad de movimiento de las moléculas o iones tiene un precio, que se mide por el **calor de fusión** o entalpía de fusión, que denotamos con  $\Delta H_{\text{fus}}$ . El calor de fusión del hielo, por ejemplo, es de 6.01 kJ/mol.

Al aumentar la temperatura de la fase líquida, las moléculas del líquido se mueven con energía cada vez mayor. Una medida de este aumento en su energía es que la concentración de moléculas en fase gaseosa arriba del líquido aumenta con la temperatura. Estas moléculas ejercen una presión llamada presión de vapor. Exploraremos la presión de vapor en la Sección 11.5. Por ahora, sólo necesitamos entender que la presión de vapor aumenta al incrementar la temperatura, hasta igualar la presión externa sobre el líquido, que normalmente es la presión atmosférica. En este punto, el líquido ebulle; las moléculas del líquido pasan al estado gaseoso, donde están muy separadas unas de otras. La energía requerida para producir esta transición se denomina **calor de vaporización** (o entalpía de vaporización), denotado por  $\Delta H_{\text{vap}}$ . El calor de vaporización del agua es de 40.7 kJ/mol.

La figura 11.18 ▼ muestra los valores comparativos de  $\Delta H_{\text{fus}}$  y  $\Delta H_{\text{vap}}$  para cuatro sustancias distintas. Los valores de  $\Delta H_{\text{vap}}$  tienden a ser mayores que  $\Delta H_{\text{fus}}$  por-

► **Figura 11.18** Valores comparativos de los calores de fusión (barras violeta) y de vaporización (azul) para varias sustancias.



que en la transición del estado líquido al gaseoso, las moléculas prácticamente deben eliminar todas sus interacciones de atracción intermolecular, mientras que, al fundirse, muchas de esas interacciones de atracción subsisten.

Las moléculas de un sólido pueden pasar directamente al estado gaseoso. El cambio de entalpía requerido para esta transición se denomina **calor de sublimación** y se denota por  $\Delta H_{\text{sub}}$ . Para las sustancias que se muestran en la figura 11.18,  $\Delta H_{\text{sub}}$  es la suma de  $\Delta H_{\text{fus}}$  y  $\Delta H_{\text{vap}}$ . Por tanto,  $\Delta H_{\text{sub}}$  para el agua es aproximadamente 47 kJ/mol.

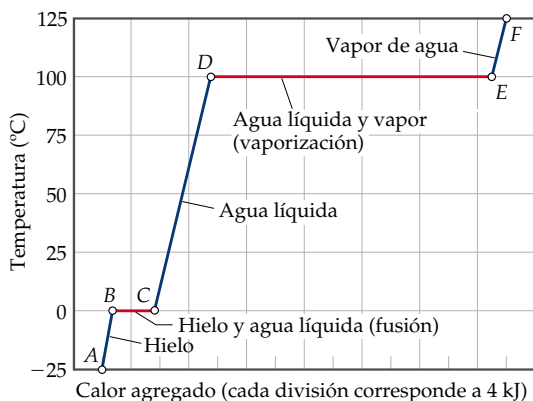
Los cambios de fase de la materia forman parte importante de nuestra experiencia cotidiana. Usamos cubitos de hielo para enfriar nuestras bebidas líquidas; el calor de fusión que el hielo absorbe enfría el líquido en el que el hielo está sumergido. Sentimos frío al salir de una alberca o de una ducha tibia porque el agua, al evaporarse de nuestra piel, extrae de nuestro cuerpo el calor de vaporización que necesita. Nuestro cuerpo usa la evaporación del agua de la piel para regular su temperatura, sobre todo cuando hacemos ejercicio intenso en un día caluroso. Los refrigeradores también aprovechan el efecto de enfriamiento que acompaña a la vaporización. Su mecanismo contiene un gas encerrado que se puede licuar bajo presión. El gas absorbe calor al expandirse en una cámara en la que se evapora, y enfría el interior del refrigerador. Luego el vapor se recicla mediante un compresor.

¿Qué sucede con el calor que se absorbe cuando el refrigerante líquido se vaporiza? Según la primera ley de la termodinámica (Sección 5.2), el calor que el líquido absorbe al vaporizarse se debe desprender durante el proceso inverso, la condensación del vapor para formar el líquido. Cuando el refrigerador comprime el vapor y se forma líquido, el calor desprendido se disipa a través de tubos de enfriamiento en la parte de atrás del refrigerador. Así como el calor de condensación tiene la misma magnitud que el calor de vaporización, pero signo opuesto, el *calor de deposición* es exotérmico en el mismo grado en que el calor de sublimación es endotérmico; y el *calor de congelación* es exotérmico en el mismo grado en que el calor de fusión es endotérmico. Estas relaciones, que se muestran en la figura 11.7, son consecuencias de la primera ley de la termodinámica.

## Curvas de calentamiento

¿Qué sucede cuando calentamos una muestra de hielo que inicialmente está a  $-25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión? La adición de calor hace que la temperatura del hielo aumente. En tanto la temperatura esté por debajo de  $0^{\circ}\text{C}$ , la muestra permanecerá congelada. Cuando la temperatura llegue a  $0^{\circ}\text{C}$ , el hielo comenzará a derretirse. Puesto que la fusión es un proceso endotérmico, el calor que agreguemos a  $0^{\circ}\text{C}$  se utilizará para convertir hielo en agua, y la temperatura permanecerá constante hasta que todo el hielo se haya fundido. Una vez que hayamos llegado a ese punto, cualquier calor que se añada hará que la temperatura del agua líquida aumente.

Una gráfica de la temperatura del sistema contra la cantidad de calor agregada se denomina *curva de calentamiento*. En la figura 11.19 ▼ se muestra una curva de calentamiento para convertir hielo a  $-25^{\circ}\text{C}$  en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$  a una presión



◀ **Figura 11.19** Curva de calentamiento para la transformación de 1.00 mol de agua de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $125^{\circ}\text{C}$  a una presión constante de 1 atm. Las líneas azules muestran el calentamiento de una fase desde una temperatura más baja a una más alta. Las líneas rojas muestran la conversión de una fase en otra a temperatura constante.



Ejercicios con el CD-ROM  
Curvas de calentamiento  
(Heating Curves)

constante de 1 atm. El calentamiento del hielo de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  se representa con el segmento de línea  $AB$  en la figura 11.19, mientras que la conversión de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  en agua a  $0^{\circ}\text{C}$  da pie al segmento horizontal  $BC$ . La adición de más calor aumenta la temperatura del agua hasta llegar a  $100^{\circ}\text{C}$  (segmento  $CD$ ). En ese momento, el calor se utiliza para convertir agua en vapor a una temperatura constante de  $100^{\circ}\text{C}$  (segmento  $DE$ ). Una vez que toda el agua se ha convertido en vapor, éste se calienta hasta su temperatura final de  $125^{\circ}\text{C}$  (segmento  $EF$ ).

Podemos calcular el cambio de entalpía del sistema en cada uno de los segmentos de la curva de calentamiento. En los segmentos  $AB$ ,  $CD$  y  $EF$  estamos calentando una sola fase de una temperatura a otra. Como vimos en la Sección 5.5, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una sustancia está dada por el producto del calor específico, la masa y el cambio de temperatura (Ecuación 5.22). Cuanto mayor es el calor específico de una sustancia, más calor tendremos que agregar para lograr un aumento de temperatura dado. Puesto que el calor específico del agua es mayor que el del hielo, la pendiente del segmento  $CD$  es menor que la del segmento  $AB$ ; hay que agregar más calor al agua para lograr un cambio de temperatura de  $1^{\circ}\text{C}$ , que el necesario para calentar  $1^{\circ}\text{C}$  la misma cantidad de hielo.

En los segmentos  $BC$  y  $DE$  estamos convirtiendo una fase en otra a temperatura constante. La temperatura permanece constante durante estos cambios de fase porque la energía agregada se utiliza para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas, no para aumentar su energía cinética media. En el caso del segmento  $BC$ , en el que hielo se convierte en agua, el cambio de entalpía puede calcularse a partir de  $\Delta H_{\text{fus}}$ , mientras que para el segmento  $DE$  utilizamos  $\Delta H_{\text{vap}}$ . En el EJERCICIO TIPO 11.4 calcularemos el cambio de entalpía total para la curva de calentamiento de la figura 11.19.

#### EJERCICIO TIPO 11.4

Calcule el cambio de entalpía para la conversión de 1.00 mol de hielo a  $-25^{\circ}\text{C}$  en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$ , a una presión constante de 1 atm. Los calores específicos del hielo, agua y vapor de agua son  $2.09 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ ,  $4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  y  $1.84 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ , respectivamente. Para el  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ/mol}$ , y  $\Delta H_{\text{vap}} = 40.67 \text{ kJ/mol}$ .

#### Solución

**Análisis:** Queremos calcular el calor total que se requiere para convertir 1 mol de hielo a  $-25^{\circ}\text{C}$  en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$ .

**Estrategia:** Podemos calcular el cambio de entalpía para cada segmento y luego sumarlos para obtener el cambio de entalpía total (ley de Hess, Sección 5.6).

**Resolución:** Para el segmento  $AB$  de la figura 11.19, estamos agregando suficiente calor al hielo para aumentar su temperatura  $25^{\circ}\text{C}$ . Recuerde que un cambio de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  es lo mismo que un cambio de temperatura de 25 K, así que podemos utilizar el calor específico del hielo para calcular el cambio de entalpía durante este proceso:

$$AB: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(18.0 \text{ g/mol})(2.09 \text{ J/g}\cdot\text{K})(25 \text{ K}) = 940 \text{ J} = 0.94 \text{ kJ}$$

Para el segmento  $BC$  de la figura 11.19, en el que convertimos hielo en agua a  $0^{\circ}\text{C}$ , podemos utilizar directamente la entalpía molar de fusión:

$$BC: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(6.01 \text{ kJ/mol}) = 6.01 \text{ kJ}$$

Los cambios de entalpía para los segmentos  $CD$ ,  $DE$  y  $EF$  se pueden calcular de forma similar:

$$CD: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(18.0 \text{ g/mol})(4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K})(100 \text{ K}) = 7520 \text{ J} = 7.52 \text{ kJ}$$

$$DE: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(40.67 \text{ kJ/mol}) = 40.7 \text{ kJ}$$

$$EF: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(18.0 \text{ g/mol})(1.84 \text{ J/g}\cdot\text{K})(25 \text{ K}) = 830 \text{ J} = 0.83 \text{ kJ}$$

El cambio de entalpía total es la suma de los cambios en los pasos individuales:

$$\Delta H = 0.94 \text{ kJ} + 6.01 \text{ kJ} + 7.52 \text{ kJ} + 40.7 \text{ kJ} + 0.83 \text{ kJ} = 56.0 \text{ kJ}$$

**Comprobación:** Los componentes del cambio total de energía son razonables si se les compara con la longitud de los segmentos horizontales de las líneas de la figura 11.19. Obsérvese que el componente más grande es el calor de vaporización.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el cambio de entalpía durante el proceso en el que 100.0 g de agua a  $50.0^{\circ}\text{C}$  se enfría a hielo a  $-30.0^{\circ}\text{C}$ . (Utilice los calores específicos y entalpías de cambios de fase dados en el EJERCICIO TIPO 11.4.)

**Respuesta:**  $-20.9 \text{ kJ} - 33.4 \text{ kJ} - 6.27 \text{ kJ} = -60.6 \text{ kJ}$

Enfriar una sustancia tiene el efecto opuesto que calentarla. Así pues, si partimos de vapor de agua y comenzamos a enfriarlo, nos moveremos de derecha a izquierda en la figura 11.19. Primero bajaremos la temperatura del vapor ( $F \longrightarrow E$ ), luego lo condensaremos ( $E \longrightarrow D$ ), etc. Hay ocasiones en las que, al extraer calor a un líquido, logramos enfriarlo temporalmente por debajo de su punto de congelación sin formar un sólido. Este fenómeno se denomina *sobreenfriamiento*. Hay sobreenfriamiento cuando se extrae calor de un líquido con tal rapidez que las moléculas literalmente no tienen tiempo de asumir la estructura ordenada del sólido. Los líquidos sobreenfriados son inestables; la caída de partículas de polvo en la disolución o una agitación suave suelen bastar para que la sustancia se solidifique rápidamente.

### Temperatura y presión críticas

Si se aplica presión a un gas, llegará un momento en el que se licue. Por ejemplo, si aumentamos la presión sobre vapor de agua a  $55^\circ\text{C}$ , se licuará cuando la presión llegue a 118 torr, y habrá un equilibrio entre las fases gaseosa y líquida. Si la temperatura es de  $110^\circ\text{C}$ , la fase líquida no se formará hasta que la presión llegue a 1075 torr. A  $374^\circ\text{C}$ , la fase líquida se forma sólo a una presión de  $1.655 \times 10^5$  torr (217.7 atm). Por arriba de esta temperatura, ningún aumento en la presión hará que se forme una fase líquida definida. En vez de ello, al aumentar la presión, el gas simplemente se comprimirá más. La temperatura máxima a la que se puede formar una fase líquida definida es la **temperatura crítica** del gas. La **presión crítica** es la presión necesaria para licuar el gas a la temperatura crítica.

En la tabla 11.5 ▼ se dan las temperaturas y presiones críticas de varias sustancias. Obsérvese que las sustancias no polares de bajo peso molecular tienen temperaturas y presiones críticas más bajas que las sustancias polares o de alto peso molecular. Como ya vimos, la transición del estado gaseoso al líquido está determinada por las fuerzas intermoleculares. Para cada sustancia gaseosa, se puede alcanzar una temperatura en la que las energías de movimiento de las moléculas sean suficientes para superar las fuerzas de atracción que llevan al estado líquido, sin importar qué tanto se obligue a las moléculas a acercarse unas a otras aumentando la presión. Obsérvese que el agua y el amoníaco tienen temperaturas y presiones críticas excepcionalmente altas. Esto es una consecuencia más de la fuerza de los puentes de hidrógeno intermoleculares.

Las temperaturas y presiones críticas de las sustancias a menudo tienen una importancia considerable para los ingenieros y otras personas que trabajan con gases porque proporcionan información acerca de las condiciones en que los gases se licuan. A veces nos interesa licuar un gas; otras veces queremos evitar licuarlo. Es inútil tratar de licuar un gas aplicando presión si el gas está por encima de su temperatura crítica. Por ejemplo, el  $\text{O}_2$  tiene una temperatura crítica de 154.4 K, así que se le debe enfriar por debajo de esta temperatura antes de poder licuarlo a presión. En contraste, el amoníaco tiene una temperatura crítica de 405.6 K, así que puede licuarse a temperatura ambiente (aproximadamente 295 K) comprimiendo el gas a una presión suficiente.

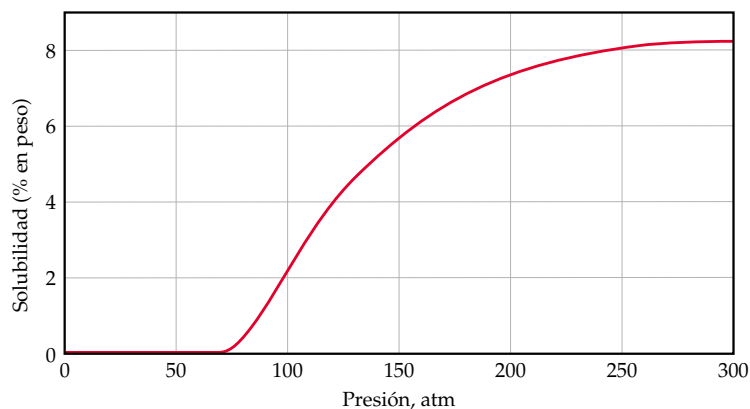
**TABLA 11.5** Temperaturas y presiones críticas de algunas sustancias seleccionadas

Sustancia	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (atm)
Amoníaco, $\text{NH}_3$	405.6	111.5
Fosfina, $\text{PH}_3$	324.4	64.5
Argón, Ar	150.9	48
Dióxido de carbono, $\text{CO}_2$	304.3	73.0
Nitrógeno, $\text{N}_2$	126.1	33.5
Oxígeno, $\text{O}_2$	154.4	49.7
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	370.0	42.0
Agua, $\text{H}_2\text{O}$	647.6	217.7
Sulfuro de hidrógeno, $\text{H}_2\text{S}$	373.5	88.9



## La química en acción Extracción con fluidos supercríticos

► **Figura 11.20** Solubilidad del naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) en dióxido de carbono supercrítico a  $45^\circ C$ .

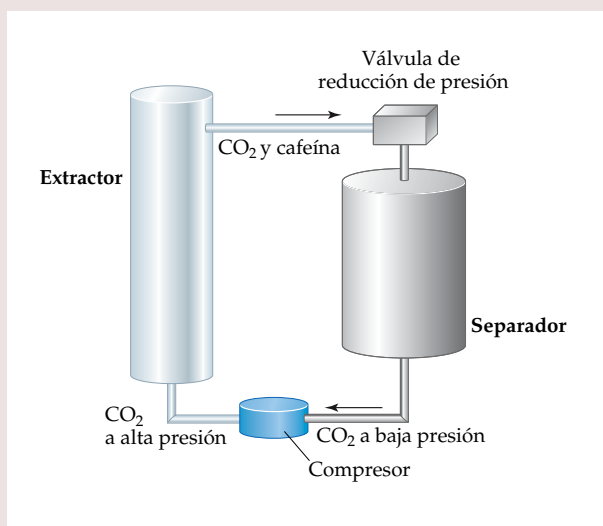


A presiones ordinarias, una sustancia que está por encima de su temperatura crítica se comporta como un gas ordinario. Sin embargo, al aumentar la presión a varios cientos de atmósferas, su carácter cambia. Al igual que un gas, la sustancia se expande hasta llenar los confines de su recipiente, pero su densidad se acerca a la de un líquido. (Por ejemplo, la temperatura crítica del agua es de  $647.6\text{ K}$ , y su presión crítica es de  $217.7\text{ atm}$ . A esta temperatura y presión, la densidad del agua es de  $0.4\text{ g/mL}$ .) Resulta más apropiado considerar a una sustancia que está a su temperatura y presión críticas como un *fluido supercrítico* en lugar de un gas.

Al igual que los líquidos, los fluidos supercríticos pueden comportarse como disolventes, y disolver una amplia gama de sustancias. Mediante *extracción con fluidos supercríticos*, es posible separar los componentes de una mezcla. La capacidad para disolver de un fluido supercrítico aumenta conforme aumenta su densidad. Por otro lado, si se reduce la densidad del fluido supercrítico (ya sea reduciendo la presión o aumentando la temperatura), éste se separa del material disuelto. La figura 11.20 ▲ muestra la solubilidad de un sólido orgánico no polar representativo, naftaleno ( $C_{10}H_8$ ), en dióxido de carbono supercrítico a  $45^\circ C$ . La solubilidad del naftaleno es prácticamente cero por debajo de la presión crítica de  $73\text{ atm}$ , pero aumenta rápidamente al aumentar la presión (y, por ende, la densidad del fluido supercrítico).

Mediante una manipulación cuidadosa de la temperatura y la presión, se ha usado con éxito la extracción con fluido supercrítico para separar los componentes de mezclas complejas en las industrias química, de alimentos, farmacéutica y de energía. Por ejemplo, el dióxido de carbono supercrítico no es muy dañino para el entorno porque su disposición no presenta problemas y porque el proceso no deja residuos tóxicos. Además, el  $CO_2$  supercrítico es barato en comparación con los disolventes orgánicos. Un proceso para eliminar la cafeína de granos de café verdes mediante extracción con  $CO_2$  supercrítico, que se diagrama en la figura 11.21 ►, se ha estado empleando comercialmente desde hace varios años. A la temperatura y presión correctas, el  $CO_2$  supercrítico extrae la cafeína de los granos

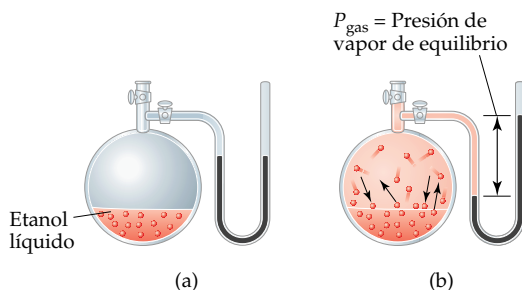
por disolución, pero deja los componentes del aroma y el sabor, con lo que se produce café descafeinado. Otras aplicaciones de la extracción con  $CO_2$  supercrítico incluyen la extracción de los elementos esenciales del sabor del lúpulo para elaborar cerveza, y el aislamiento de los componentes del sabor de hierbas y especias. (Ver también la Sección 18.7.)



▲ **Figura 11.21** Diagrama de un proceso de extracción con fluido supercrítico. El material a procesar se coloca en el extractor. El material deseado se disuelve en  $CO_2$  supercrítico a alta presión, y luego se precipita en el separador cuando se reduce la presión de  $CO_2$ . Después, el dióxido de carbono se recicla a través del compresor con un nuevo lote de material en el extractor.

## 11.5 Presión de vapor

Hemos visto que las moléculas pueden escapar de la superficie de un líquido hacia la fase gaseosa por vaporización o evaporación. Supongamos que realizamos un experimento en el que colocamos cierta cantidad de etanol,  $C_2H_5OH$ , en un recipiente cerrado y evacuado como el de la figura 11.22 ▼. El etanol comenzará a evaporarse rápidamente. En consecuencia, la presión ejercida por el vapor en el espacio arriba del líquido comenzará a aumentar. Después de un tiempo corto, la presión del vapor alcanzará un valor constante, que denominamos **presión de vapor** de la sustancia.



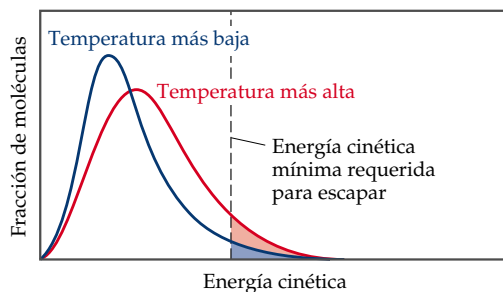
◀ **Figura 11.22** Ilustración de la presión de vapor de equilibrio sobre etanol líquido. En (a) imaginamos que no existen moléculas en la fase gaseosa; hay una presión de cero en la celda. En (b), la frecuencia con que las moléculas abandonan la superficie es igual a la frecuencia con que moléculas del gas pasan hacia la fase líquida. Estas tasas iguales producen una presión de vapor estable que no cambia en tanto la temperatura permanezca constante.

### Explicación de la presión de vapor en el nivel molecular

Las moléculas de un líquido se mueven con diferentes velocidades. En la figura 11.23 ▼ se muestra la distribución de las energías cinéticas de las partículas en la superficie de un líquido a dos temperaturas. Las curvas de distribución son similares a las que presentamos antes para los gases (Figuras 10.18 y 10.19). En un instante dado, algunas de las moléculas que están en la superficie del líquido poseen suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción de sus vecinas y escapar a la fase gaseosa. Cuanto más débiles son las fuerzas de atracción, mayor es el número de moléculas que pueden escapar y mayor es la presión de vapor.

A cualquier temperatura dada, tiene lugar un movimiento continuo de moléculas de la fase líquida a la fase gaseosa. Sin embargo, al aumentar el número de moléculas en la fase gaseosa, aumenta la probabilidad de que una molécula de la fase gaseosa choque con la superficie del líquido y vuelva a ser capturada por éste, como se muestra en la figura 11.22(b). En algún momento, la frecuencia con que las moléculas regresan al líquido es igual a la frecuencia con que escapan. El número de moléculas de la fase gaseosa llega entonces a un valor estable, y la presión de vapor se hace constante.

La condición en la que dos procesos opuestos están ocurriendo simultáneamente con la misma tasa se denomina **equilibrio dinámico**. Un líquido y su vapor están en equilibrio cuando la evaporación y la condensación ocurren con la misma rapidez. Podría parecer que nada está ocurriendo en un equilibrio porque no hay un cambio neto en el sistema. En realidad, es mucho lo que está sucediendo; las moléculas pasan continuamente del estado líquido al gaseoso y del gaseoso al líquido. Todos los



◀ **Figura 11.23** Distribución de energías cinéticas de las moléculas superficiales de un líquido hipotético a dos temperaturas. Sólo las moléculas más rápidas tienen suficiente energía cinética para escapar del líquido y pasar al vapor, como muestra el área sombreada. Cuanto más alta es la temperatura, mayor es la fracción de las moléculas con suficiente energía para escapar.



equilibrios entre estados diferentes de la materia poseen este carácter dinámico. *La presión de vapor de un líquido es la presión ejercida por su vapor cuando los estados líquido y de vapor están en equilibrio dinámico.*

### Volatilidad, presión de vapor y temperatura


Cuando hay vaporización en un recipiente abierto, como cuando el agua se evapora de un tazón, el vapor se dispersa alejándose del líquido. Poco de él, o nada, regresa a la superficie del líquido para ser capturado de nuevo. Nunca se establece un equilibrio, y la formación de vapor continúa hasta que el líquido se evapora a sequedad. Las sustancias con presión de vapor elevada (como la gasolina) se evaporan más rápidamente que aquellas con presión de vapor baja (como el aceite para motor). Cuando un líquido se evapora fácilmente, decimos que es **volátil**.


El agua caliente se evapora más rápidamente que la fría porque la presión de vapor aumenta con la temperatura. Vemos este efecto en la figura 11.23: Al aumentar la temperatura de un líquido, las moléculas se mueven con mayor energía y son más las que pueden escapar fácilmente de sus vecinas. En la figura 11.24 ▼ se muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura para cuatro sustancias comunes que difieren considerablemente en su volatilidad. Observe que en todos los casos la presión de vapor aumenta de forma no lineal al aumentar la temperatura.

### Presión de vapor y punto de ebullición

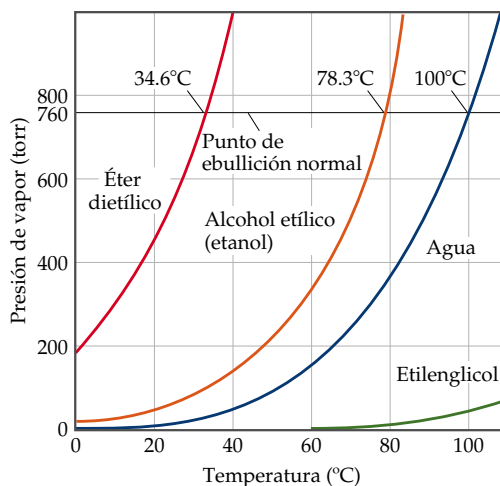
Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido. En este punto se hace posible la formación de burbujas de vapor en el interior del líquido. La temperatura de ebullición aumenta al incrementarse la presión externa. El punto de ebullición de un líquido a una presión de 1 atm es su **punto normal de ebullición**. En la figura 11.24 vemos que el punto de ebullición normal del agua es de 100°C.

El punto de ebullición es importante en muchos procesos que implican calentamiento de líquidos, incluida la cocción. El tiempo requerido para cocer los alimentos depende de la temperatura. En tanto haya agua presente, la temperatura máxima de los alimentos que se cocinan será el punto de ebullición del agua. Las ollas de presión sólo permiten el escape del vapor una vez que su presión ha excedido cierto valor predeterminado; así, la presión sobre el agua puede rebasar la presión atmosférica. El aumento en la presión hace que el agua hierva a una temperatura más alta, lo que permite a los alimentos estar más calientes y cocerse con mayor rapidez. El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica por qué los alimentos tardan más en cocerse en sitios elevados que en el nivel del mar. La presión atmosférica es más baja a mayor altitud, y el agua ebulle a una temperatura más baja.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Presión de vapor contra temperatura  
(Vapor Pressure versus Temperature)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Presión de vapor de equilibrio  
(Equilibrium Vapor Pressure)

► **Figura 11.24** Presión de vapor de cuatro líquidos comunes en función de la temperatura. La temperatura en la que la presión de vapor es de 760 torr es el punto de ebullición normal de cada líquido.



**EJERCICIO TIPO 11.5**

Utilice la figura 11.24 para estimar el punto de ebullición del éter dietílico a una presión externa de 0.80 atm.

**Solución** El punto de ebullición es la temperatura en la que la presión de vapor es igual a la presión externa. En la figura 11.24 vemos que el punto de ebullición del éter a 0.80 atm es de unos 27°C, lo que es cercano a la temperatura ambiente. Podemos hacer que un frasco de éter dietílico hierva a temperatura ambiente utilizando una bomba de vacío para bajar la presión encima del líquido a cerca de 0.80 atm (80 kPa).

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿A qué presión externa el etanol tiene un punto de ebullición de 60°C?

**Respuesta:** alrededor de 0.45 atm



### Una perspectiva más detallada La ecuación de Clausius-Clapeyron

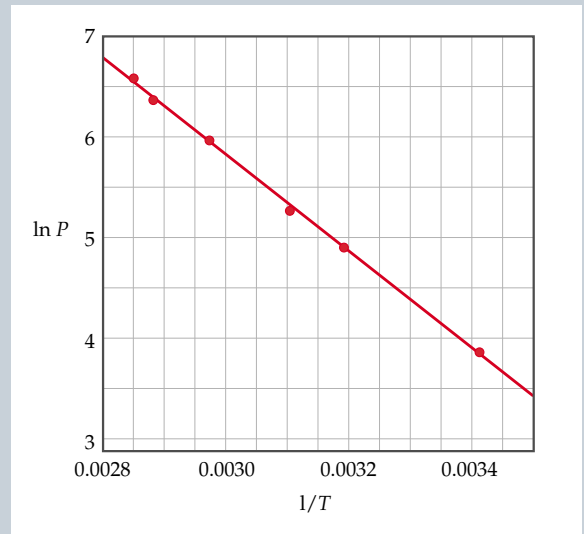
El lector tal vez haya notado que las curvas de variación de la presión de vapor con la temperatura que se muestran en la figura 11.24 tienen una forma distintiva: todas suben rápidamente hacia una presión de vapor mayor al aumentar la temperatura. La relación entre la presión de vapor y la temperatura está dada por una ecuación llamada *ecuación de Clausius-Clapeyron*:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad [11.1]$$

En esta ecuación,  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol·K),  $\Delta H_{\text{vap}}$  es la entalpía molar de vaporización y  $C$  es una constante. La ecuación de Clausius-Clapeyron predice que una gráfica de  $\ln P$  vs.  $1/T$  debe dar una línea recta con una pendiente igual a  $-\Delta H_{\text{vap}}/R$ . Así, podemos utilizar una gráfica de presión de vapor contra temperatura para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia, así:

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\text{pendiente} \times R$$

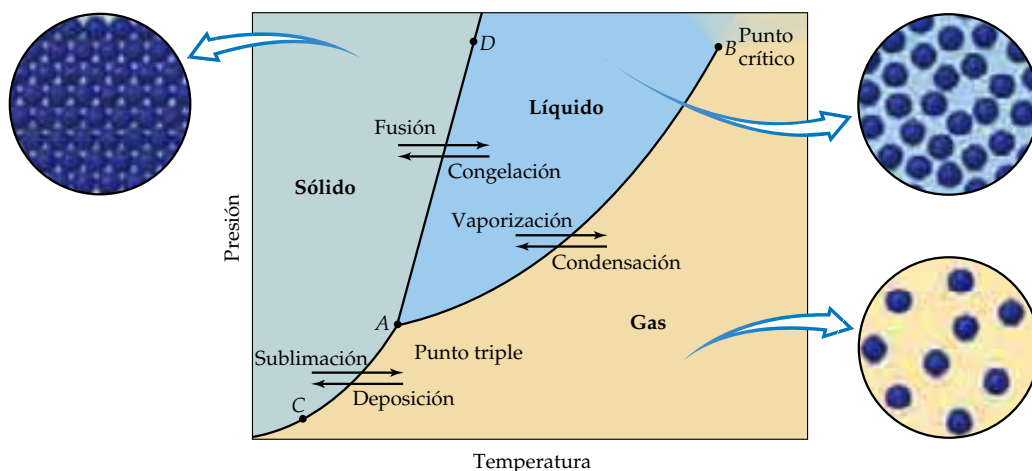
Como ejemplo de aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, los datos de presión de vapor del etanol que se muestran en la figura 11.24 se grafican en la figura 11.25 ► como  $\ln P$  vs.  $1/T$ . Los datos están en una línea recta con pendiente negativa. Podemos utilizar la pendiente de la línea para determinar  $\Delta H_{\text{vap}}$  del etanol. También podemos extrapolar la línea y obtener valores de la presión de vapor del etanol a temperaturas fuera del intervalo para el cual tenemos datos.



▲ **Figura 11.25** Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 11.1, a los datos de presión de vapor vs. temperatura del etanol. La pendiente de la línea es igual a  $-\Delta H_{\text{vap}}/R$ , lo que da  $\Delta H_{\text{vap}} = 38.56$  kJ/mol.

## 11.6 Diagramas de fases

El equilibrio entre un líquido y su vapor no es el único equilibrio dinámico que puede existir entre estados de la materia. En condiciones apropiadas de temperatura y presión, un sólido puede estar en equilibrio con su estado líquido o incluso con su estado de vapor. Un **diagrama de fases** es una forma gráfica de resumir las condiciones en las que existen equilibrios entre los diferentes estados de la materia, y también nos permite predecir la fase de una sustancia que es estable a cualesquier temperatura y presión dadas.



▲ **Figura 11.26** Forma general de un diagrama de fases de un sistema que exhibe tres fases: gas, líquido y sólido.

Ejercicios con el CD-ROM  
Diagrama de fases  
(Phase Diagram)

La forma general de un diagrama de fases para una sustancia que exhibe tres fases se muestra en la figura 11.26 ▲. El diagrama es una gráfica bidimensional, con presión y temperatura en los ejes, y contiene tres curvas importantes, cada una de las cuales representa las condiciones de temperatura y presión en las que las distintas fases pueden coexistir en equilibrio. La única sustancia presente en el sistema es aquella cuyo diagrama de fases se está considerando. La presión que se indica en el diagrama es la que se aplica al sistema o la que la sustancia misma genera. Las curvas pueden describirse como sigue:

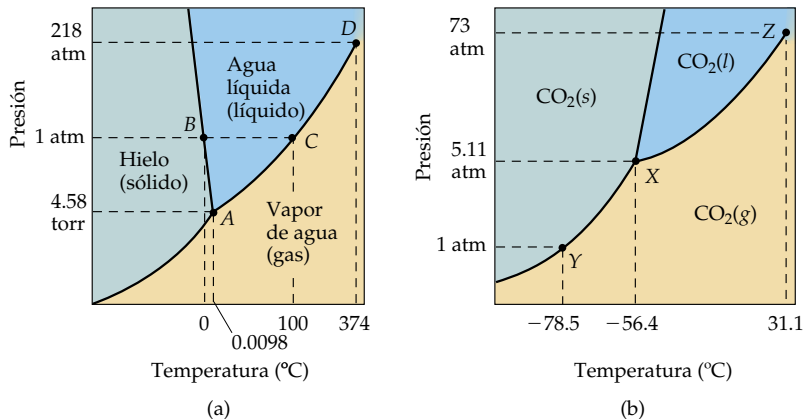
1. La línea de *A* a *B* es la curva de presión de vapor del líquido; representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. El punto de esta curva en el que la presión de vapor es de 1 atm es el punto normal de ebullición de la sustancia. La curva de presión de vapor termina en el *punto crítico*, (*B*), que está en la temperatura crítica y la presión crítica de la sustancia. Más allá del punto crítico, no es posible distinguir las fases líquida y gaseosa.
2. La línea *AC* representa la variación de la presión de vapor del sólido al sublimarse a diferentes temperaturas.
3. La línea desde *A* hasta más allá de *D* representa el cambio del punto de fusión del sólido al aumentar la presión. Esta línea suele tener una pequeña pendiente hacia la derecha al aumentar la presión porque, para la mayoría de las sustancias, el sólido es más denso que el líquido. Un aumento en la presión por lo regular favorece la fase sólida, más compacta; por ello, se requieren temperaturas más altas para fundir el sólido a presiones más altas. El *punto de fusión* de una sustancia es idéntico a su *punto de congelación*. La única diferencia entre los dos es la dirección desde la que nos aproximamos al cambio de fase. El punto de fusión a 1 atm es el **punto normal de fusión**.

El punto *A*, donde se intersecan las tres curvas, se conoce como **punto triple**. A esta temperatura y presión, las tres fases están en equilibrio. Cualquier otro punto de las tres curvas representa un equilibrio entre dos fases. Cualquier punto del diagrama que no cae en una línea corresponde a condiciones en las que sólo está presente una fase. La fase gaseosa, por ejemplo, es estable a baja presión y alta temperatura, mientras que la fase sólida es estable a temperaturas bajas y presiones altas. Los líquidos son estables en la región entre las otras dos.

## Los diagramas de fases de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>

En la figura 11.27 ▼ se muestran los diagramas de fases del H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub>. La línea de equilibrio sólido líquido (punto de fusión) del CO<sub>2</sub> sigue el comportamiento típico; su punto de fusión aumenta al incrementarse la presión. En contraste, el punto de fusión del H<sub>2</sub>O *disminuye* al aumentar la presión. Como vimos en la figura 11.11, el agua se cuenta entre las escasas sustancias cuya forma líquida es más compacta que su forma sólida. ∞ (Sección 11.2)

El punto triple del H<sub>2</sub>O (0.0098°C y 4.58 torr) está a una presión mucho más baja que la del CO<sub>2</sub> (-56.4°C y 5.11 atm). Para que el CO<sub>2</sub> pueda existir como líquido, la presión debe exceder 5.11 atm. En consecuencia, el CO<sub>2</sub> sólido no se funde, sino que se sublima cuando se le calienta a 1 atm. El CO<sub>2</sub> no tiene un punto normal de fusión; en vez de ello, tiene un punto normal de sublimación, -78.5°C. Puesto que el CO<sub>2</sub> se sublima en lugar de fundirse al absorber energía a presiones ordinarias, el CO<sub>2</sub> sólido (hielo seco) es un enfriador muy útil. En cambio, para que el agua (hielo) se sublime, su presión de vapor debe estar por debajo de 4.58 torr. La liofilización (secado por congelación) de los alimentos se efectúa colocando los alimentos congelados en una cámara de baja presión (menos de 4.58 torr), de modo que el hielo que contiene se sublime.



◀ **Figura 11.27** Diagrama de fases de (a) H<sub>2</sub>O y (b) CO<sub>2</sub>. Los ejes no están a escala en ningún caso. En (a), para el agua, observe el punto triple A (0.0098°C, 4.58 torr), el punto de fusión (o de congelación) normal B (0°C, 1 atm), el punto normal de ebullición C (100°C, 1 atm) y el punto crítico D (374.4°C, 217.7 atm). En (b), para el dióxido de carbono, observe el punto triple X (-56.4°C, 5.11 atm), el punto normal de sublimación Y (-78.5°C, 1 atm) y el punto crítico Z (31.1°C, 73.0 atm).

### EJERCICIO TIPO 11.6

Con referencia a la figura 11.28 ►, describa cualesquier cambios que ocurran en las fases presentes cuando H<sub>2</sub>O (a) se mantiene a 0°C mientras la presión se aumenta de la del punto 1 a la del punto 5 (línea vertical); (b) se mantiene a 1.00 atm mientras la temperatura se aumenta de la del punto 6 a la del punto 9 (línea horizontal).

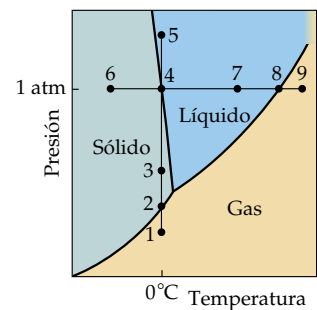
#### Solución

**Análisis:** Nos piden usar el diagrama de fases dado para deducir qué cambios de fase podrían tener lugar al efectuarse cambios específicos de presión y temperatura.

**Estrategia:** Seguiremos el camino indicado en el diagrama de fases y tomaremos nota de qué fases están presentes y qué cambios de fase se dan.

**Resolución:** (a) En el punto 1, el H<sub>2</sub>O existe totalmente como vapor. En el punto 2, existe un equilibrio vapor-sólido. Por encima de esa presión, en el punto 3, todo el H<sub>2</sub>O se convierte en sólido. En el punto 4 parte del sólido se funde y se alcanza un equilibrio entre el sólido y el líquido. A presiones aún más altas, todo el H<sub>2</sub>O se funde, así que en el punto 5 sólo está presente la fase líquida. (b) En el punto 6, el H<sub>2</sub>O existe únicamente como sólido. Cuando la temperatura llega al punto 4, el sólido comienza a fundirse y hay un equilibrio entre las fases sólida y líquida. A una temperatura aún mayor, en el punto 7, todo el sólido se ha convertido en líquido. En el punto 8, existe un equilibrio líquido-vapor. Al continuar el calentamiento hasta el punto 9, el H<sub>2</sub>O se convierte totalmente en vapor.

**Comprobación:** Las fases y cambios de fase indicados son congruentes con lo que sabemos de las propiedades del agua.



▲ **Figura 11.28** Diagrama de fases del H<sub>2</sub>O.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Utilizando la figura 11.27(b), describa lo que sucede cuando una muestra de  $\text{CO}_2$  que inicialmente estaba a 1 atm y  $-60^\circ\text{C}$  sufre los siguientes cambios: (a) la presión aumenta a temperatura constante hasta 60 atm; (b) la temperatura aumenta de  $-60^\circ\text{C}$  a  $-20^\circ\text{C}$  a una presión constante de 60 atm.

**Respuestas:** (a)  $\text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{s})$ ; (b)  $\text{CO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{l})$

## 11.7 Estructuras de sólidos

En el resto del presente capítulo nos concentraremos en la relación entre las propiedades de los sólidos y sus estructuras y enlaces. Los sólidos pueden ser cristalinos o amorfos (no cristalinos). En un **sólido cristalino**, los átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones bien definidas. Estos sólidos suelen tener superficies planas o caras que forman ángulos definidos entre sí. Las pilas ordenadas de partículas que producen estas caras también hacen que los sólidos tengan formas muy regulares (Figura 11.29 ▼). El cuarzo y el diamante son sólidos cristalinos.

Un **sólido amorfo** (de las palabras griegas que significan “sin forma”) es un sólido cuyas partículas no tienen una estructura ordenada. Estos sólidos carecen de formas y caras bien definidas. Muchos sólidos amorfos son mezclas de moléculas que no se pueden apilar bien. Casi todos los demás se componen de moléculas grandes y complejas. Entre los sólidos amorfos más conocidos están el hule y el vidrio.

El cuarzo,  $\text{SiO}_2$ , es un sólido cristalino con una estructura tridimensional como la que se muestra en la figura 11.30(a) ►. Cuando el cuarzo se funde (a cerca de  $1600^\circ\text{C}$ ), se convierte en un líquido viscoso y pegajoso. Aunque la red de silicio-oxígeno permanece casi intacta, se rompen muchos enlaces  $\text{Si}-\text{O}$ , y se pierde el orden rígido del cuarzo. Si el material fundido se enfría rápidamente, los átomos no alcanzan a recuperar su acomodo ordenado. El resultado es un sólido amorfo llamado vidrio de cuarzo o vidrio de sílice [Figura 11.30(b)].

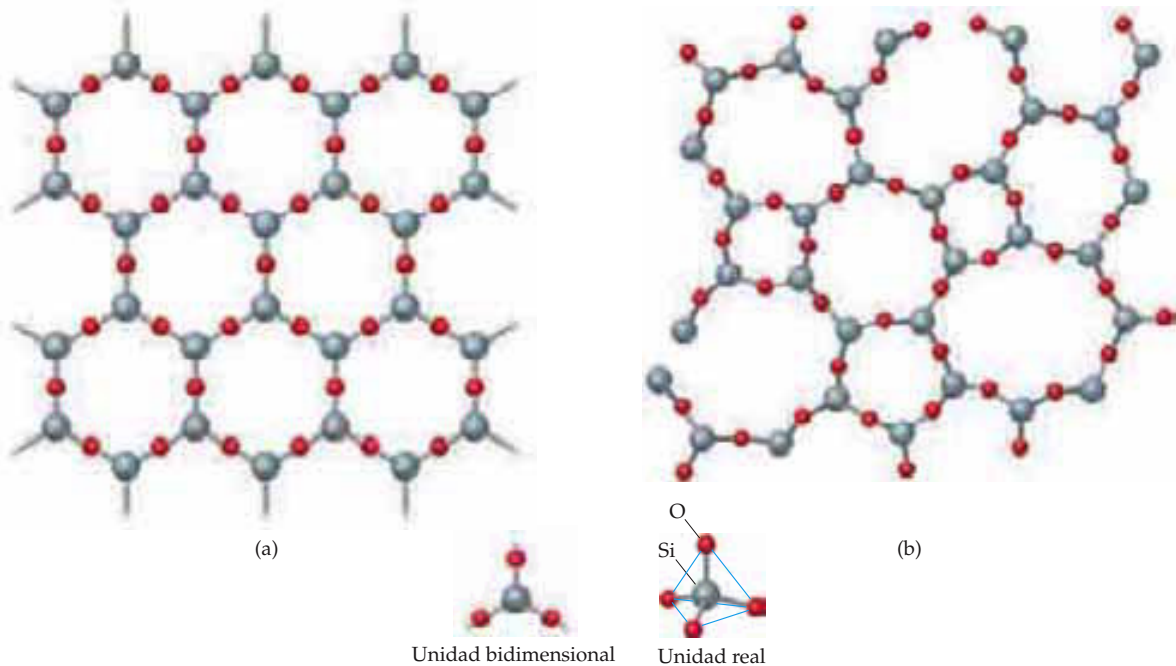
Dado que las partículas de un sólido amorfo carecen de un orden de largo alcance, la intensidad de las fuerzas moleculares varía de un punto a otro de una muestra. Por ello, los sólidos amorfos no se funden a una temperatura específica; más bien, se reblandecen dentro de cierto intervalo de temperatura a medida que se vencen las fuerzas intermoleculares de diferentes intensidades. Un sólido cristalino, en cambio, funde a una temperatura específica.

### Celdas unitarias

El orden característico de los sólidos cristalinos nos permite tener una imagen de todo un cristal examinando sólo una pequeña parte de él. Podemos imaginar que el sólido se forma apilando bloques de construcción idénticos, así como una pared de tabiques se forma apilando tabiques individuales “idénticos”. La unidad de repetición de un sólido, el “tabique” cristalino, se denomina **celda unitaria**. Un ejemplo bi-



▲ **Figura 11.29** Los sólidos cristalinos adoptan diversas formas y colores: (a) pirita (oro de los tontos), (b) fluorita, (c) amatista.

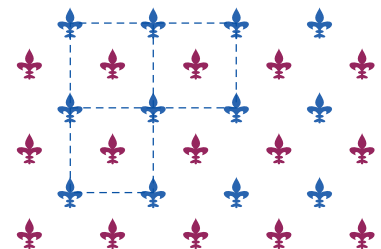


▲ **Figura 11.30** Comparaciones esquemáticas de (a)  $\text{SiO}_2$  cristalino (cuarzo) y (b)  $\text{SiO}_2$  amorfo (vidrio de cuarzo). Las esferas grises representan átomos de silicio; las rojas, átomos de oxígeno. La estructura real es tridimensional y no plana como se dibujó aquí. La unidad que se muestra como bloque de construcción básico (silicio y tres oxígenos) en realidad tiene cuatro oxígenos; el cuarto sale del plano del papel y puede unirse a otros átomos de silicio.

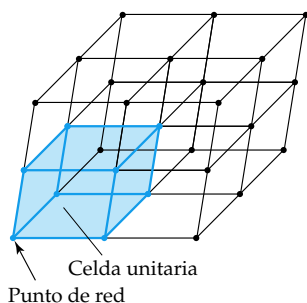
dimensional sencillo aparece en la hoja de papel tapiz que se muestra en la figura 11.31 ►. Hay varias formas de escoger el patrón de repetición o celda unitaria del diseño, pero la mejor opción suele ser la más pequeña que muestre claramente la simetría característica de todo el patrón.

Un sólido cristalino puede representarse mediante una matriz tridimensional de puntos, cada uno de los cuales representa un entorno idéntico dentro del cristal. Tal matriz de puntos se denomina **red cristalina**. Podemos visualizar la formación de toda la estructura cristalina acomodando el contenido de la celda unitaria repetidamente en la red cristalina.

En la figura 11.32 ▼ se muestra una red cristalina y la celda unitaria correspondiente. En general, las celdas unitarias son paralelepípedos (figuras con seis caras que son paralelogramos). Cada celda unitaria puede describirse en términos de las longitudes de las aristas de la celda y los ángulos entre dichas aristas. Las redes de

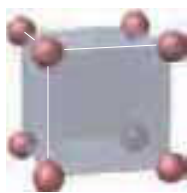


▲ **Figura 11.31** Diseño de papel tapiz que muestra un patrón repetitivo característico. Cada cuadrado azul punteado denota una celda unitaria del patrón de repetición. Igualmente podría haberse escogido la celda unitaria con figuras rojas en las esquinas.

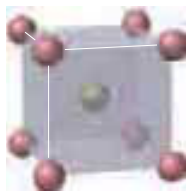


◀ **Figura 11.32** Red cristalina sencilla y la celda unitaria correspondiente.

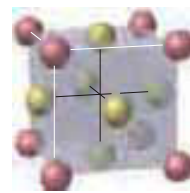
► **Figura 11.33** Los tres tipos de celdas unitarias que se observan en redes cúbicas. Por claridad, las esferas de las esquinas se muestran en rojo y las centradas en el cuerpo y centradas en una cara se muestran en amarillo. Cada esfera representa un punto de red (un entorno idéntico en el sólido).



Cúbica primitiva



Cúbica centrada en el cuerpo



Cúbica centrada en las caras



#### Ejercicios con el CD-ROM

Cúbica primitiva, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras

(Primitive Cubic, Body-Centered Cubic, Face-Centered Cubic)

**TABLA 11.6** Fracción de un átomo que ocupa una celda unitaria para diversas posiciones en la celda unitaria

Posición en la celda unitaria	Fracción en la celda unitaria
Centro	1
Cara	$\frac{1}{2}$
Arista	$\frac{1}{4}$
Esquina	$\frac{1}{8}$

todos los compuestos cristalinos se pueden describir en términos de siete tipos básicos de celdas unitarias. La más sencilla de éstas es la celda unitaria cúbica, en la que todas las aristas tienen la misma longitud y todos los ángulos son de  $90^\circ$ .

Hay tres tipos de celdas unitarias cúbicas, como se ilustra en la figura 11.33 ▲. Si los puntos de red están sólo en las esquinas, describimos la celda unitaria como **cúbica primitiva**. Si también hay un punto de red en el centro de la celda unitaria, la celda es **cúbica centrada en el cuerpo**. Cuando la celda tiene puntos de red en el centro de cada cara además de en las esquinas, es **cúbica centrada en las caras**.

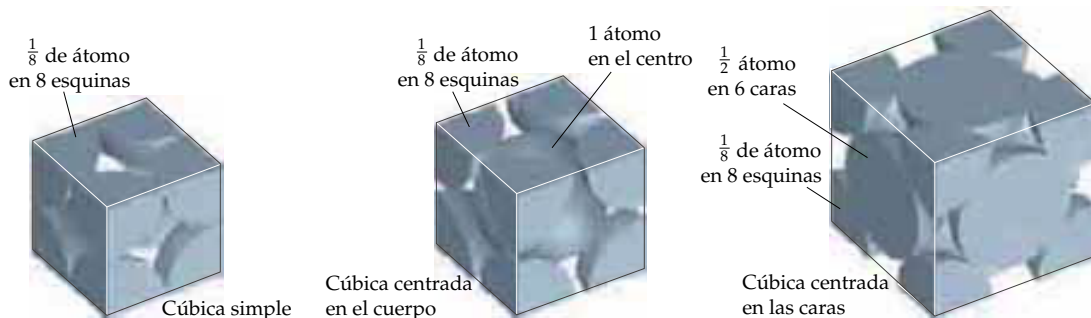
Las estructuras cristalinas más sencillas son las celdas unitarias cúbicas que tienen un solo átomo centrado en cada punto de red. La mayor parte de los metales tiene este tipo de estructura. Por ejemplo, el níquel tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras, mientras que el sodio tiene una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. En la figura 11.34 ▼ se muestra la forma en que los átomos llenan las celdas unitarias cúbicas. Observe que los átomos que están en las esquinas y en las caras no quedan totalmente dentro de la celda unitaria; más bien, se comparten entre celdas unitarias. En la tabla 11.6 ◀ se resume la fracción de un átomo que ocupa una celda unitaria cuando los átomos se comparten entre celdas.

### La estructura cristalina del cloruro de sodio

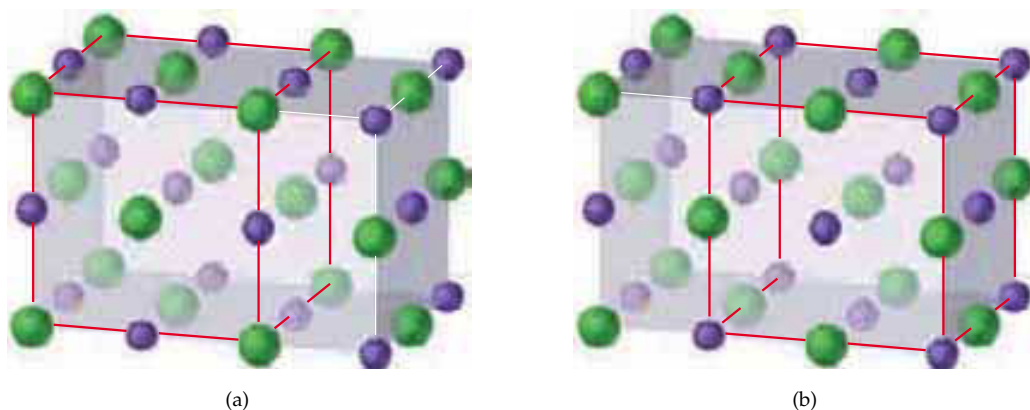
En la estructura cristalina del cloruro de sodio (Figura 11.35 ►), podemos centrar ya sea los iones  $\text{Na}^+$  o los iones  $\text{Cl}^-$  en los puntos de red de una celda unitaria cúbica centrada en las caras. Así, describimos la estructura como cúbica centrada en las caras.

En la figura 11.35 se han separado los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  para poder ver más claramente la simetría de la estructura. En esta representación no se han considerado los tamaños relativos de los iones. En contraste, la representación de la figura 11.36 ► muestra los tamaños relativos de los iones y la forma en que llenan la celda unitaria. Observe que las partículas en las esquinas, aristas y caras son compartidas por otras celdas unitarias.

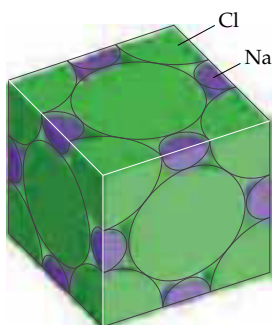
La relación catión-anión total de una celda unitaria debe ser igual a la de todo el cristal; por tanto, dentro de la celda unitaria de  $\text{NaCl}$  debe haber números iguales de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Asimismo, la celda unitaria del  $\text{CaCl}_2$  tendría un  $\text{Ca}^{2+}$  por cada dos  $\text{Cl}^-$ , etcétera.



▲ **Figura 11.34** Vista de espacio ocupado de las celdas unitarias cúbicas. Sólo se muestra la porción de cada átomo que pertenece a la celda unitaria.



▲ **Figura 11.35** Porción de la red cristalina del NaCl, que ilustra dos formas de definir su celda unitaria. Las esferas moradas representan iones  $\text{Na}^+$ , y las verdes, iones  $\text{Cl}^-$ . Las líneas rojas definen la celda unitaria. En (a) hay iones  $\text{Cl}^-$  en las esquinas de la celda unitaria. En (b) hay iones  $\text{Na}^+$  en las esquinas de la celda unitaria. Ambas opciones para la celda unitaria son aceptables; las dos tienen el mismo volumen, y en ambos casos los puntos idénticos están dispuestos en un acomodo cúbico centrado en las caras.



◀ **Figura 11.36** Celda unitaria de NaCl en la que se muestran los tamaños relativos de los iones  $\text{Na}^+$  (morado) y  $\text{Cl}^-$  (verde). Sólo porciones de la mayor parte de los iones quedan dentro de las fronteras de la celda unitaria sencilla.

### EJERCICIO TIPO 11.7

Determine el número neto de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en la celda unitaria de NaCl (Figura 11.36).

#### Solución

**Análisis:** Debemos sumar los diversos elementos que contribuyen para determinar el número de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en la celda unitaria.

**Estrategia:** Para hallar el número total de iones de cada tipo, debemos identificar las diversas posiciones dentro de la celda unitaria y determinar la fracción del ion que queda dentro de los límites de la celda unitaria.

**Resolución:** Hay un cuarto de ion  $\text{Na}^+$  en cada arista, un  $\text{Na}^+$  entero en el centro del cubo (remítase también a la figura 11.35), un octavo de ion  $\text{Cl}^-$  en cada esquina y medio ion  $\text{Cl}^-$  en cada cara. Así, tenemos lo siguiente:

Por tanto, la celda unitaria contiene

**Comprobación:** El resultado concuerda con la estequiometría del compuesto:

$$\begin{aligned} \text{Na}^+: & \left(\frac{1}{4} \text{Na}^+ \text{ por arista}\right)(12 \text{ aristas}) = 3 \text{Na}^+ \\ & (1 \text{Na}^+ \text{ por centro})(1 \text{ centro}) = 1 \text{Na}^+ \\ \text{Cl}^-: & \left(\frac{1}{8} \text{Cl}^- \text{ por esquina}\right)(8 \text{ esquinas}) = 1 \text{Cl}^- \\ & \left(\frac{1}{2} \text{Cl}^- \text{ por cara}\right)(6 \text{ caras}) = 3 \text{Cl}^- \\ & 4 \text{Na}^+ \text{ y } 4 \text{Cl}^- \\ & 1 \text{Na}^+ \text{ por cada } \text{Cl}^- \end{aligned}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El elemento hierro cristaliza en una forma llamada  $\alpha$ -hierro, que tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras. ¿Cuántos átomos de hierro hay en la celda unitaria?

**Respuesta:** dos



**EJERCICIO TIPO 11.8**

El acomodo geométrico de los iones en cristales de LiF es el mismo que en el NaCl. Una arista de una celda unitaria de LiF mide 4.02 Å. Calcule la densidad del LiF.

**Solución**

**Análisis:** Nos piden calcular la densidad de LiF a partir del tamaño de la celda unitaria.

**Estrategia:** Necesitamos determinar el número de unidades formulares de LiF que hay dentro de la celda unitaria. A partir de eso, podremos calcular la masa total dentro de la celda unitaria. Podemos calcular el volumen de la celda unitaria, así que, una vez que conozcamos su masa, podremos calcular la densidad.

**Resolución:** El acomodo de los iones en el LiF es el mismo que en el NaCl, así que una celda unitaria de LiF contendrá cuatro iones  $\text{Li}^+$  y cuatro iones  $\text{F}^-$  (EJERCICIO TIPO 11.7). La densidad es una medida de la masa por unidad de volumen. Por tanto, podemos calcular la densidad del LiF a partir de la masa contenida en una celda unitaria y el volumen de la celda unitaria. La masa contenida en una celda unitaria es

$$4(6.94 \text{ uma}) + 4(19.0 \text{ uma}) = 103.8 \text{ uma}$$

El volumen de un cubo con aristas de longitud  $a$  es  $a^3$ , así que el volumen de la celda unitaria es de  $(4.02 \text{ Å})^3$ . Ahora podemos calcular la densidad, realizando la conversión a las unidades comunes de  $\text{g}/\text{cm}^3$ :

$$\text{Densidad} = \frac{(103.8 \text{ uma})}{(4.02 \text{ Å})^3} \left( \frac{1 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23} \text{ uma}} \right) \left( \frac{1 \text{ Å}}{10^{-8} \text{ cm}} \right)^3 = 2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$$

**Comprobación:** El valor coincide con el que se obtiene mediante mediciones de densidad sencillas,  $2.640 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ . Por tanto, el tamaño y el contenido de la celda unitaria son congruentes con la densidad macroscópica de la sustancia.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo de cierta forma cristalina del hierro mide  $2.8664 \text{ Å}$  por lado. Calcule la densidad de esta forma de hierro.

**Respuesta:**  $7.8753 \text{ g}/\text{cm}^3$



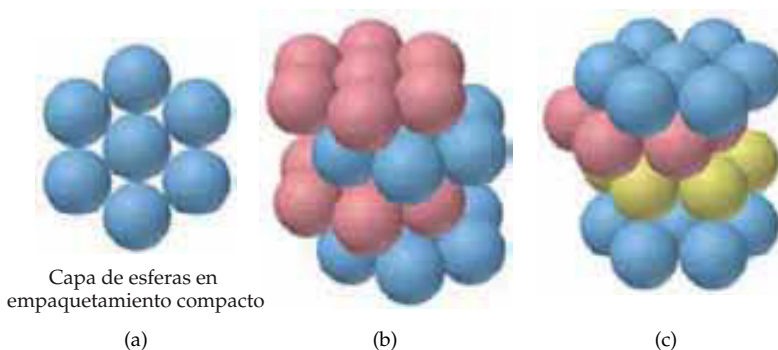
**Ejercicios con el CD-ROM**  
Acomodos de empaquetamiento más compacto  
(Closest-Packed Arrangements)

**Empaquetamiento compacto de esferas**

Las estructuras que los sólidos cristalinos adoptan son aquellas que permiten el contacto más íntimo entre las partículas, a fin de aumentar al máximo las fuerzas de atracción entre ellas. En muchos casos, las partículas que constituyen los sólidos son esféricas o casi esféricas. Tal es el caso de los átomos en los sólidos metálicos. Por tanto, resulta interesante considerar la forma en que esferas de igual tamaño se pueden empaquetar de la forma más eficiente (esto es, con el mínimo de espacio vacío).

El acomodo más eficiente de una capa de esferas de igual tamaño se muestra en la figura 11.37(a) ▼. Cada esfera está rodeada por otras seis en la capa. Se puede colocar una segunda capa de esferas en las depresiones de la primera, encima de ella. Luego se puede agregar una tercera capa sobre la segunda con las esferas asentadas en

► **Figura 11.37** (a) Empaquetamiento compacto de una sola capa de esferas de igual tamaño. (b) En la estructura de empaquetamiento compacto hexagonal, los átomos de la tercera capa quedan directamente arriba de los de la primera capa. El orden de las capas es ABAB. (c) En la estructura de empaquetamiento compacto cúbica, los átomos de la tercera capa no están directamente arriba de los de la primera capa. En vez de ello, están un poco desfasados, y es la cuarta capa la que queda directamente arriba de la primera. Así, el orden de las capas es ABCA.



las depresiones de la segunda capa. Sin embargo, hay dos tipos de depresiones para esta tercera capa, y dan pie a diferentes estructuras, como se muestra en la figura 11.37(b) y (c).

Si las esferas de la tercera capa se colocan alineadas con las de la primera, como en la figura 11.37(b), la estructura se denomina **empaquetamiento compacto hexagonal**. La tercera capa repite la primera, la cuarta repite la segunda, y así sucesivamente para dar una secuencia de capas que denotamos con ABAB.

Por otro lado, las esferas de la tercera capa se pueden colocar de modo que no queden exactamente arriba de las esferas de la primera capa. La estructura resultante, que se muestra en la figura 11.37(c), se denomina de **empaquetamiento compacto cúbico**. En este caso es la cuarta capa la que repite la primera, y la secuencia de capas es ABCA. Aunque no puede verse en la figura 11.37(c), la celda unitaria de la estructura de empaquetamiento compacto cúbica es cúbica centrada en las caras.

En las dos estructuras de empaquetamiento compacto, cada esfera tiene 12 vecinas más cercanas equidistantes: seis en un plano, tres arriba de ese plano y tres abajo. Decimos que cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12. El número de coordinación es el número de partículas que rodean inmediatamente a una partícula en la estructura cristalina. En ambos tipos de empaquetamiento compacto, el 74% del volumen total de la estructura está ocupado por esferas; el 26% es espacio vacío entre las esferas. En comparación, cada esfera de la estructura cúbica centrada en el cuerpo tiene un número de coordinación de 8, y sólo el 68% del espacio está ocupado. En la estructura cúbica simple, el número de coordinación es 6, y sólo el 52% del espacio está ocupado.

Si esferas de tamaño desigual están empaquetadas en una red, las partículas grandes a veces asumen uno de los acomodos de empaquetamiento compacto, y las partículas pequeñas ocupan los huecos entre las esferas grandes. Por ejemplo, en el  $\text{Li}_2\text{O}$  los iones óxido, más grandes, adoptan una estructura de empaquetamiento compacto cúbico, y los iones  $\text{Li}^+$ , más pequeños, ocupan las cavidades pequeñas que existen entre los iones óxido.

## 11.8 Enlaces en los sólidos

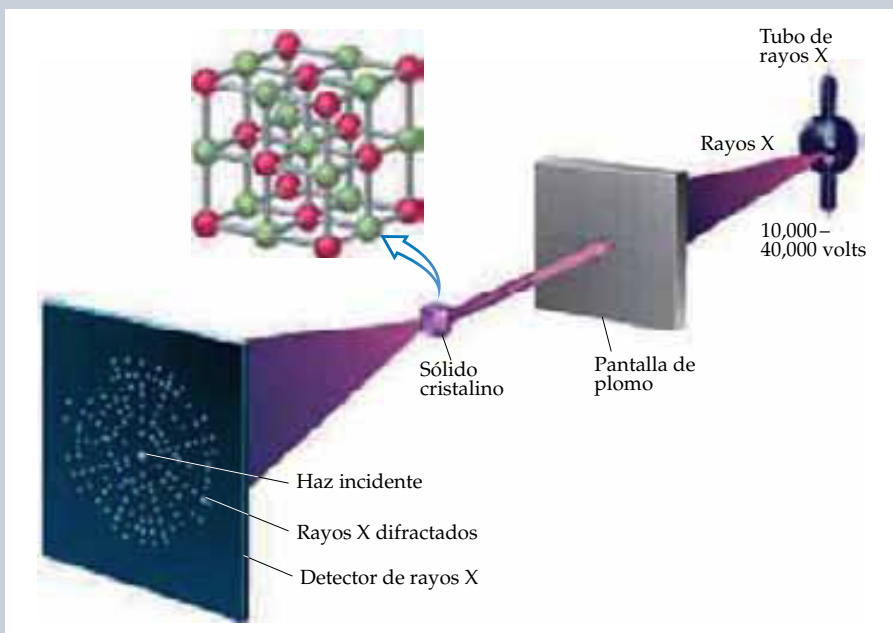
Las propiedades físicas de los sólidos cristalinos, como su punto de fusión y su dureza, dependen tanto del acomodo de las partículas como de las fuerzas de atracción entre ellas. En la tabla 11.7 ▼ se clasifican los sólidos según los tipos de fuerzas que hay entre sus partículas.

**TABLA 11.7** Tipos de sólidos cristalinos

Tipo de sólido	Forma de las partículas unitarias	Fuerzas entre las partículas	Propiedades	Ejemplos
Molecular	Átomos o moléculas	Dispersión de London, fuerzas dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno	Blandos, punto de fusión de bajo a moderadamente alto, baja conductividad térmica y eléctrica	Argón, Ar; metano, $\text{CH}_4$ ; sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ; hielo seco, $\text{CO}_2$
Red covalente	Átomos conectados en una red de enlaces covalentes	Enlaces covalentes	Muy duros, punto de fusión muy alto, comúnmente baja conductividad térmica y eléctrica	Diamante, C; cuarzo, $\text{SiO}_2$
Iónico	Iones positivos y negativos	Atracciones electrostáticas	Duros y quebradizos, alto punto de fusión, baja conductividad térmica y eléctrica	Sales típicas; por ejemplo, NaCl, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Metálico	Átomos	Enlaces metálicos	Desde blandos hasta muy duros, punto de fusión desde bajo hasta alto, excelente conductividad térmica y eléctrica, maleable y dúctiles.	Todos los elementos metálicos; por ejemplo, Cu, Fe, Al, Pt

## Una perspectiva más detallada Difracción de rayos X por cristales

► **Figura 11.38** En la cristalografía de rayos X, un haz de rayos X es difractado por un cristal. El patrón de difracción puede registrarse como puntos en los que los rayos X difractados inciden en un detector, que registra la posición e intensidad de cada mancha.

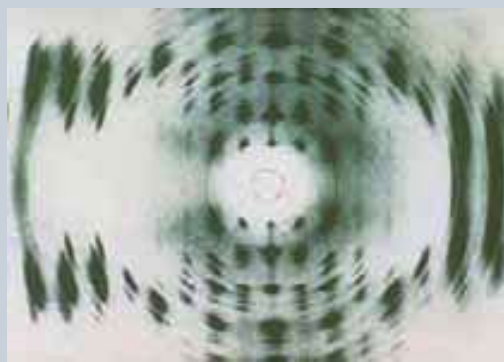


Cuando ondas de luz pasan a través de una ranura angosta, se dispersan de tal manera que la onda parece “abrirse”. Este fenómeno físico se llama *difracción*. Cuando la luz pasa a través de muchas ranuras angostas espaciadas uniformemente (una *rejilla de difracción*), las ondas dispersadas interactúan para formar una serie de bandas claras y oscuras que se conocen como patrón de difracción. La luz se difracta más eficazmente cuando su longitud de onda y la anchura de las ranuras tienen una magnitud similar.


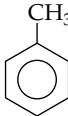
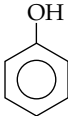
El espaciado de las capas de átomos de los cristales sólidos suele ser de 2 a 20 Å. Las longitudes de onda de los rayos X también son de ese orden. Así, un cristal puede servir como rejilla de difracción eficaz para rayos X. La difracción de rayos X es el resultado de la dispersión de los rayos X por un acomodo regular de átomos, moléculas o iones. Gran parte de lo que sabemos acerca de las estructuras cristalinas se ha obtenido gracias a estudios de difracción de rayos X por cristales, técnica que se conoce como *cristalografía de rayos X*. En la figura 11.38 ▲ se muestra la difracción de un haz de rayos X al atravesar un cristal. Antes, los rayos X difractados se detectaban con una película fotográfica. Hoy día, los cristalógrafos utilizan un *detector de matriz*, un dispositivo análogo al que usan las cámaras digitales, para capturar y medir las intensidades de los rayos difractados. El patrón de difracción de manchas en el detector de la Figura 11.38 depende del acomodo específico de los átomos en el cristal. Así, diferentes tipos de cristales producen diferentes patrones de difracción. En 1913, los científicos ingleses William y Lawrence Bragg (padre e hijo) descubrieron cómo el espaciado de las capas en los cristales da pie a distintos patrones de difracción de rayos X. Si se miden las intensidades de los rayos difractados y los ángulos con que se difractan, es posible deducir la estructura que debe haber originado el patrón. Uno de los patrones de difracción de rayos X más famosos es el de los cristales del material genético ADN (Figura 11.39 ►), que se obtuvo a principios de los años cincuenta. Trabajando con

fotografías similares a ésta, Francis Crick, Rosalind Franklin, James Watson y Maurice Wilkins dedujeron la estructura de doble hélice del ADN, uno de los descubrimientos más importantes de la biología molecular.

Hoy día la cristalografía de rayos X se utiliza ampliamente para determinar las estructuras de las moléculas en cristales. Los instrumentos empleados para medir la difracción de rayos X, llamados *difractómetros de rayos X*, ahora son controlados por computadora, lo que automatiza en alto grado la obtención de datos de difracción. El patrón de difracción de un cristal puede determinarse con gran exactitud y rapidez (a veces en cuestión de horas), aunque se miden miles de puntos de difracción. Luego se utilizan programas de computadora para analizar los datos de difracción y determinar el acomodo y la estructura de las moléculas en el cristal.



▲ **Figura 11.39** Fotografía de difracción de rayos X de una forma de DNA cristalino, tomada a principios de los años cincuenta. La forma de doble hélice de la molécula de DNA se dedujo a partir del patrón de manchas oscuras.

			
	Benceno	Tolueno	Fenol
Punto de fusión (°C)	5	-95	43
Punto de ebullición (°C)	80	111	182

◀ **Figura 11.40** Comparación de los puntos de fusión y de ebullición del benceno, el tolueno y el fenol.

### Sólidos moleculares


Los **sólidos moleculares** consisten en átomos o moléculas unidos por fuerzas intermoleculares (fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y puentes de hidrógeno). Dado que estas fuerzas son débiles, los sólidos moleculares son blandos. Además, estos sólidos suelen tener puntos de fusión relativamente bajos (por lo regular de menos de 200°C). Casi todas las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente forman sólidos moleculares a temperaturas bajas. Como ejemplos podemos citar a Ar, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

Las propiedades de los sólidos moleculares no sólo dependen de la intensidad de las fuerzas que actúan entre las moléculas, sino también de la capacidad de las moléculas para empaquetarse de forma eficiente en tres dimensiones. Por ejemplo, el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) es una molécula plana altamente simétrica. ∞ (Sección 8.6) El benceno tiene un punto de fusión más alto que el tolueno, un compuesto en el que uno de los átomos de hidrógeno del benceno ha sido sustituido por un grupo CH<sub>3</sub> (Figura 11.40 ▲). La menor simetría de las moléculas de tolueno evita que se empaquen de forma tan eficiente como las de benceno. En consecuencia, las fuerzas intermoleculares que dependen de un contacto íntimo no son tan eficaces, y el punto de fusión es más bajo. En contraste, el punto de ebullición del tolueno es más alto que el del benceno, lo que indica que las fuerzas de atracción intermoleculares son mayores en el tolueno líquido que en el benceno líquido. Los puntos de fusión y de ebullición del fenol, otro benceno sustituido que se muestra en la figura 11.40, son ambos más altos que los del benceno a causa de la capacidad para formar puentes de hidrógeno del grupo OH del fenol.

### Sólidos de red covalente

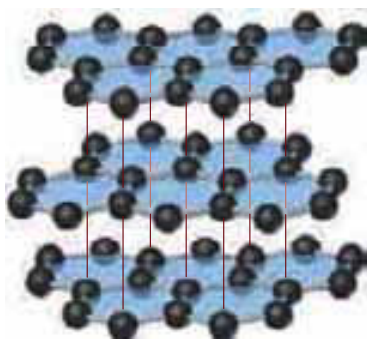
Los **sólidos de red covalente** consisten en átomos unidos en grandes redes o cadenas mediante enlaces covalentes. Puesto que los enlaces covalentes son mucho más fuertes que las fuerzas intermoleculares, estos sólidos son mucho más duros y tienen un punto de fusión más alto que los sólidos moleculares. El diamante y el grafito, dos alótropos del carbono son sólidos de red covalente. Otros ejemplos incluyen el cuarzo, SiO<sub>2</sub>, el carburo de silicio, SiC, y el nitruro de boro, BN.

En el diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono como se muestra en la figura 11.41(a) ▼. Esta matriz tridimensional interconectada de fuertes enlaces sencillos carbono-carbono contribuye a la inusitada dureza del

 Ejercicios con el CD-ROM  
Diamante, grafito  
(Diamond, Graphite)



(a) Diamante



(b) Grafito

◀ **Figura 11.41** Estructuras de (a) diamante y (b) grafito. El color azul en (b) se añadió para destacar la planaridad de las capas de carbono

diamante. Los diamantes de grado industrial se emplean en las hojas de sierras para los trabajos de corte más exigentes. El diamante también tiene un elevado punto de fusión, 3550°C.

En el grafito, los átomos de carbono están dispuestos en capas de anillos hexagonales interconectados como se muestra en la Figura 11.41(b). Cada átomo de carbono está unido a otros tres de la capa. La distancia entre carbonos adyacentes en el plano, 1.42 Å, es muy cercana a la distancia C—C en el benceno, 1.395 Å. De hecho, los enlaces se parecen a los del benceno, con enlaces  $\pi$  deslocalizados que se extienden sobre las capas.  $\infty$  (Sección 9.6) Los electrones se mueven libremente por los orbitales deslocalizados, y esto hace que el grafito sea un buen conductor de la electricidad a lo largo de las capas. (Si el lector alguna vez ha desarmado una batería de linterna, sabrá que el electrodo central de la batería está hecho de grafito.) Las capas, separadas 3.41 Å, se mantienen unidas por débiles fuerzas de dispersión. Las capas se deslizan fácilmente unas sobre otras cuando se frotran, lo que hace que la sustancia se sienta grasosa. El grafito se utiliza como lubricante y para fabricar la “punta” de los lápices.

### Sólidos iónicos

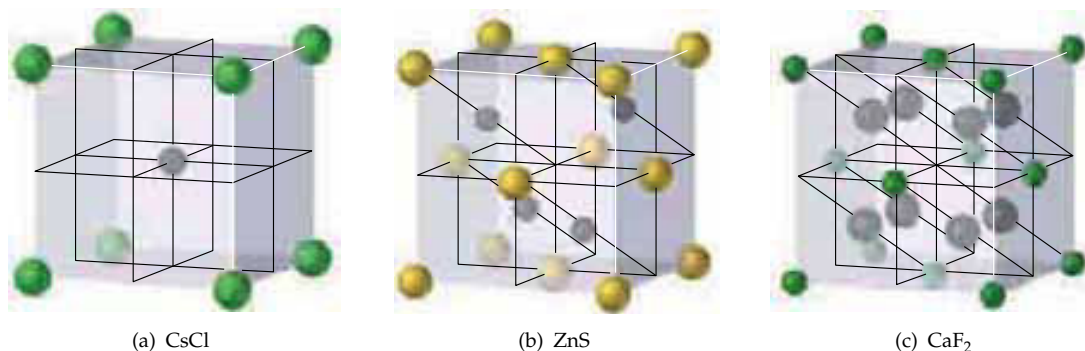
Los **sólidos iónicos** consisten en iones que se mantienen unidos por enlaces iónicos.  $\infty$  (Sección 8.2) La fuerza de un enlace iónico depende en gran medida de las cargas de los iones. Así, el NaCl, en el que los iones tienen cargas de 1+ y 1-, tiene un punto de fusión de 801°C, mientras que el MgO, en el que las cargas son 2+ y 2-, funde a 2852°C.

Las estructuras de los sólidos iónicos simples se pueden clasificar en unos cuantos tipos básicos. La estructura del NaCl es un ejemplo representativo de un tipo. Otros compuestos que poseen esta misma estructura son LiF, KCl, AgCl y CaO. En la figura 11.42  $\blacktriangledown$  se muestran otros tres tipos comunes de estructuras cristalinas.

La estructura que un sólido iónico adopta depende en gran parte de las cargas y los tamaños relativos de los iones. En la estructura del NaCl, por ejemplo, los iones  $\text{Na}^+$  tienen un número de coordinación de 6 porque cada ion  $\text{Na}^+$  está rodeado por seis iones  $\text{Cl}^-$  como vecinos inmediatos. En la estructura del CsCl [Figura 11.42(a)], en cambio, los iones  $\text{Cl}^-$  adoptan un acomodo cúbico simple en el que cada ion  $\text{Cs}^+$  está rodeado por ocho iones  $\text{Cl}^-$ . El aumento en el número de coordinación cuando el ion de metal alcalino cambia de  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cs}^+$  es una consecuencia del mayor tamaño del  $\text{Cs}^+$  en comparación con el  $\text{Na}^+$ .

En la estructura de la zincblenda, ZnS [Figura 11.42(b)], los iones  $\text{S}^{2-}$  adoptan un acomodo cúbico centrado en las caras, con los iones  $\text{Zn}^{2+}$ , más pequeños, dispuestos de modo que cada uno está rodeado tetraédricamente por cuatro iones  $\text{S}^{2-}$  (comprárese con la figura 11.33). El CuCl también adopta esta estructura.

En la estructura de la fluorita,  $\text{CaF}_2$  [Figura 11.42(c)], los iones  $\text{Ca}^{2+}$  aparecen en un acomodo cúbico centrado en las caras. Tal como lo exige la fórmula química de la sustancia, hay dos veces más iones  $\text{F}^-$  (grises) en la celda unitaria que iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Otros compuestos que tienen la estructura de la fluorita incluyen el  $\text{BaCl}_2$  y el  $\text{PbF}_2$ .



$\blacktriangle$  **Figura 11.42** Celdas unitarias de algunos tipos comunes de estructuras cristalinas que presentan los sólidos iónicos: (a) CsCl; (b) ZnS (zincblenda); (c) CaF<sub>2</sub> (fluorita).



## Una perspectiva más detallada Buckybola

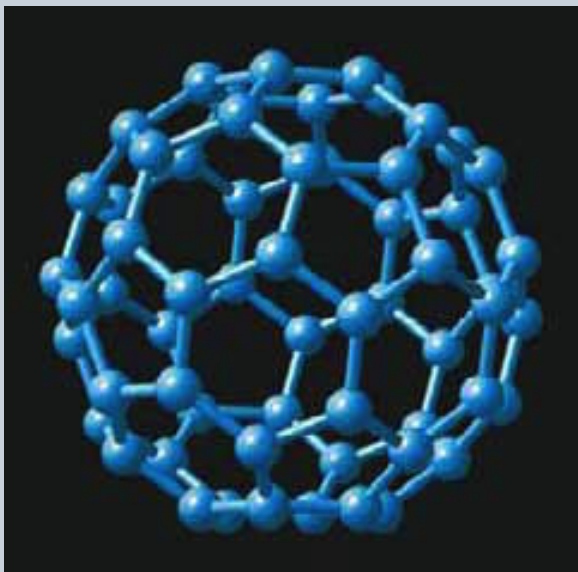
Hasta mediados de los años ochenta, se pensaba que el carbono sólido puro sólo existía en dos formas: diamante y grafito, que son sólidos de red covalente. En 1985, un grupo de investigadores dirigidos por Richard Smalley y Robert Curl de la Rice University en Houston y Harry Kroto de la University of Sussex en Inglaterra realizaron un descubrimiento sorprendente. Vaporizaron una muestra de grafito con un pulso intenso de luz láser y utilizaron una corriente de gas helio para llevar el carbono vaporizado a un espectrómetro de masas (véase el recuadro “Una perspectiva más detallada” de la Sección 2.4). El espectro de masas mostró picos que correspondían a cúmulos de átomos de carbono, con un pico muy marcado correspondiente a moléculas formadas por 60 átomos de carbono,  $C_{60}$ .

El hecho de que se formaran preferentemente cúmulos de  $C_{60}$  llevó al grupo a proponer una forma radicalmente distinta del carbono: moléculas  $C_{60}$  casi esféricas. Ellos propusieron que los átomos de carbono del  $C_{60}$  forman una “pelota” con 32 caras, de las cuales 12 son pentágonos y 20 son hexágonos (Figura 11.43 ▼), exactamente como un balón de soccer. La forma de esta molécula recuerda el domo geodésico inventado por el ingeniero y filósofo estadounidense R. Buckminster Fuller, así que el  $C_{60}$  se bautizó con el caprichoso nombre de “buckminsterfullereno”, que se abrevió a “buckybola”. Desde el descubrimiento del  $C_{60}$ , se han descubierto otras moléculas emparentadas formadas por átomos de carbono, que ahora se conocen como fullerenos.

Es posible preparar cantidades apreciables de buckybola evaporando eléctricamente grafito en una atmósfera de helio. Cerca del

14% del hollín producido consiste en  $C_{60}$  y una molécula emparentada,  $C_{70}$ , que tiene una estructura más alargada. Los gases ricos en carbono a partir de los cuales se condensan  $C_{60}$  y  $C_{70}$  también contienen otros fullerenos, en su mayor parte con más átomos de carbono, como  $C_{76}$  y  $C_{84}$ . El fullereno más pequeño posible,  $C_{20}$ , se detectó por primera vez en 2000. Esta pequeña molécula esférica es mucho más reactiva que los fullerenos mayores.

Dado que los fullerenos se componen de moléculas individuales, se disuelven en diversos disolventes orgánicos, a diferencia del diamante o el grafito (Figura 11.44 ▼). Esta solubilidad permite separar los fullerenos de los demás componentes del hollín e incluso unos de otros. También permite estudiar sus reacciones en disolución. El estudio de estas sustancias ha dado pie al descubrimiento de una química muy interesante. Por ejemplo, es posible introducir un átomo metálico en una buckybola para generar una molécula en la que un átomo de metal está rodeado totalmente por una esfera de carbono. Las moléculas de  $C_{60}$  también reaccionan con potasio para dar  $K_3C_{60}$ , que contiene un acomodo cúbico centrado en las caras de buckybolitas con iones  $K^+$  en los huecos intermedios. Este compuesto es superconductor a 18 K (Sección 12.5), lo que sugiere la posibilidad de que otros fullerenos tengan propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas interesantes. Por su descubrimiento y sus trabajos pioneros con fullerenos, los profesores Smalley, Curl y Kroto fueron galardonados con el Premio Nobel de química en 1996.



▲ **Figura 11.43** La molécula de buckminsterfullereno,  $C_{60}$ , tiene una estructura muy simétrica en la que los 60 átomos de carbono están en los vértices de un icosaedro truncado —la misma geometría que tiene un balón de fútbol soccer.



▲ **Figura 11.44** A diferencia del diamante y el grafito, las nuevas formas moleculares del carbono se pueden disolver en disolventes orgánicos. La disolución anaranjada de la izquierda es una disolución de  $C_{70}$  en *n*-hexano, que es un líquido incoloro. La disolución magenta de la derecha es una disolución de buckybola,  $C_{60}$ , en *n*-hexano.

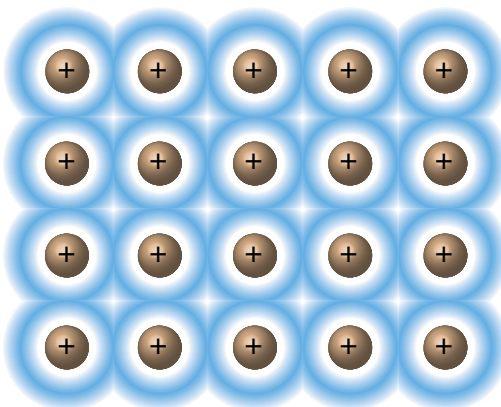
## Sólidos metálicos

Los **sólidos metálicos** consisten exclusivamente en átomos de metal. Los sólidos metálicos suelen tener estructuras de empaquetamiento compacto hexagonal, de empaquetamiento compacto cúbico (cúbica centrada en las caras) o cúbica centrada en el cuerpo. Así, cada átomo normalmente tiene 8 o 12 átomos adyacentes.

Los enlaces metálicos son demasiado fuertes para deberse a fuerzas de dispersión de London, y sin embargo no hay suficientes electrones de valencia para formar enlaces covalentes ordinarios entre los átomos. La unión se debe a electrones de valencia que están deslocalizados a lo largo de todo el sólido. De hecho, podemos visualizar el metal como una matriz de iones positivos sumergida en un mar de electrones de valencia deslocalizados, como se muestra en la figura 11.45 ▼.

Los metales varían considerablemente en cuanto a la fuerza de sus enlaces, como pone de manifiesto su amplia gama de propiedades físicas, como dureza y punto de fusión. No obstante, la fuerza de los enlaces generalmente aumenta al aumentar el número de electrones disponibles para los enlaces. Así, el sodio, que sólo tiene un electrón de valencia por átomo, funde a 97.5°C, mientras que el cromo, con seis electrones más allá del centro de gas noble, funde a 1890°C. La movilidad de los electrones explica por qué los metales son buenos conductores del calor y la electricidad. Los enlaces y las propiedades de los metales se examinarán con más detenimiento en el capítulo 23.

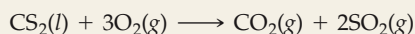
► **Figura 11.45** Corte seccional de un metal. Cada esfera representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. La "nube" colorida que los rodea representa el mar móvil de electrones que une a los átomos.



### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 11: Síntesis de conceptos

La sustancia  $\text{CS}_2$  tiene un punto de fusión de  $-110.8^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $46.3^\circ\text{C}$ . Su densidad a  $20^\circ\text{C}$  es de  $1.26\text{ g/cm}^3$ , y es altamente inflamable. (a) ¿Cómo se llama este compuesto? (b) Si quisiera consultar las propiedades de esta sustancia en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, se dirigiría a la sección de compuestos inorgánicos u orgánicos? Explique. (c) ¿Cómo clasificaría  $\text{CS}_2(\text{s})$  en cuanto a tipo de sólido cristalino? (d) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de este compuesto en aire. (Tendrá que decidir cuáles son los productos de oxidación más probables.) (e) La temperatura y presión críticas de  $\text{CS}_2$  son 552 K y 78 atm, respectivamente. Compare estos valores con los del  $\text{CO}_2$  (Tabla 11.5) y comente los posibles orígenes de las diferencias. (f) ¿Cabría esperar que la densidad de  $\text{CS}_2$  a  $40^\circ\text{C}$  sea mayor o menor que a  $20^\circ\text{C}$ ? ¿Qué explica la diferencia?

**Solución** (a) El compuesto se llama disulfuro de carbono, por analogía con los nombres de otros compuestos moleculares binarios. ∞ (Sección 2.8) (b) La sustancia aparecerá como compuesto inorgánico; no contiene enlaces carbono-carbono ni enlaces C—H, que son las características estructurales comunes de los compuestos orgánicos. (c) Dado que  $\text{CS}_2(\text{s})$  consiste en moléculas individuales de  $\text{CS}_2$ , sería un sólido molecular en el esquema de clasificación de la tabla 11.7. (d) Los productos más probables de la combustión son  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ . ∞ (Secciones 3.2 y 7.6) En ciertas condiciones, podría formarse  $\text{SO}_3$ , pero esto sería menos probable. Por tanto, tenemos la ecuación siguiente para la combustión:



(e) La temperatura y presión críticas de  $\text{CS}_2$  (552 K y 78 atm) son más altas que las dadas para  $\text{CO}_2$  en la tabla 11.5 (304 K y 73 atm). La diferencia entre las temperaturas críticas es la más notoria. El valor más alto para  $\text{CS}_2$  se debe a las mayores atracciones de dispersión de London entre las moléculas de  $\text{CS}_2$ , en comparación con las de  $\text{CO}_2$ . Esto, a su vez, se debe al mayor tamaño del átomo de azufre en comparación con el de oxígeno, lo que aumenta su polarizabilidad.

(f) La densidad sería más baja a la temperatura más alta. La densidad disminuye al aumentar la temperatura porque las moléculas poseen mayor energía cinética. Sus movimientos más vigorosos hacen que las moléculas estén más espaciadas, lo que se traduce en una menor densidad.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 11.1** Las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente suelen estar formados por moléculas. En los gases, las fuerzas de atracción intermoleculares son insignificantes en comparación con las energías cinéticas de las moléculas; por ello, las moléculas están muy separadas y en movimiento caótico constante. En los líquidos, las **fuerzas intermoleculares** tienen la suficiente intensidad para mantener las moléculas muy juntas; no obstante, las moléculas pueden moverse unas respecto a otras. En los sólidos, las fuerzas de atracción entre las partículas tienen la intensidad suficiente para frenar el movimiento molecular y obligar a las partículas a ocupar sitios específicos en un acomodo tridimensional.

**Sección 11.2** Existen tres tipos de fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras: **fuerzas dipolo-dipolo**, **fuerzas de dispersión de London** y **puentes de hidrógeno**. Las **fuerzas ion-dipolo** son importantes en las disoluciones. Las fuerzas de dispersión de London operan entre todas las moléculas. Las intensidades relativas de las fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión dependen de la polaridad, la **polarizabilidad**, el tamaño y la forma de la molécula. Las fuerzas dipolo-dipolo se vuelven más intensas al aumentar la polaridad. Las fuerzas de dispersión se hacen más intensas al aumentar el peso molecular, aunque la forma de las moléculas también es un factor importante. Se dan puentes de hidrógeno en compuestos que contienen enlaces O—H, N—H y F—H. Los puentes de hidrógeno suelen ser más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo o de dispersión.

**Sección 11.3** Cuanto más intensas son las fuerzas intermoleculares, mayor es la **viscosidad**, o resistencia al flujo, de un líquido. La tensión superficial de un líquido también aumenta al incrementarse la intensidad de las fuerzas intermoleculares. La **tensión superficial** es una medida de la tendencia de un líquido a mantener un área superficial mínima. La adhesión de un líquido a las paredes de un tubo angosto y la cohesión del líquido explican la **acción capilar** y la formación de un menisco en la superficie de un líquido.

**Sección 11.4** Una sustancia puede existir en más de un estado de la materia, o fase. Los **cambios de fase** son transformaciones de una fase a otra. Los cambios de sólido a líquido (fusión), sólido a gas (sublimación) y líquido a gas (vaporización) son procesos endotérmicos. Por ello, el **calor de fusión**,

el calor de sublimación y el **calor de vaporización** son cantidades positivas. Los procesos inversos son exotérmicos. Un gas no puede licuarse aplicando presión si la temperatura está por encima de su **temperatura crítica**. La presión requerida para licuar un gas a su temperatura crítica se denomina **presión crítica**.

**Sección 11.5** La **presión de vapor** de un líquido mide la tendencia del líquido a evaporarse. La presión de vapor es la presión parcial del vapor cuando está en **equilibrio dinámico** con el líquido. En el equilibrio, la tasa de transferencia de moléculas del líquido al vapor es igual a la tasa de transferencia del vapor al líquido. Cuando mayor es la presión de vapor de un líquido, más fácilmente se evapora y más **volátil** es. La presión de vapor aumenta de forma no lineal con la temperatura. Hay ebullición cuando la presión de vapor es igual a la presión externa. El **punto normal de ebullición** es la temperatura en la que la presión de vapor es igual a 1 atm.

**Sección 11.6** Los equilibrios entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia en función de la temperatura y la presión se visualizan en un **diagrama de fases**. Los equilibrios entre dos fases se indican con una línea. La línea que pasa por el punto de fusión por lo regular se inclina un poco hacia la derecha al aumentar la presión porque el sólido suele ser más denso que el líquido. El punto de fusión a 1 atm es el **punto normal de fusión**. El punto del diagrama en el que las tres fases coexisten en equilibrio se denomina **punto triple**.

**Sección 11.7** En un **sólido cristalino**, las partículas están dispuestas en un patrón regular repetitivo. En un **sólido amorfo** las partículas no muestran tal orden. Las características estructurales básicas de un sólido cristalino se pueden representar con su **celda unitaria**, la parte más pequeña del cristal que puede, por desplazamiento simple, reproducir la estructura tridimensional. Las estructuras tridimensionales de los cristales también pueden representarse con su **red cristalina**. Los puntos de una red cristalina representan posiciones de la estructura en la que hay entornos idénticos. Las celdas unitarias más sencillas son cúbicas. Hay tres clases de celdas unitarias cúbicas: **cúbica primitiva**, **cúbica centrada en el cuerpo** y **cúbica centrada en las caras**.

Muchos sólidos tienen una estructura de empaquetamiento compacto en la que partículas esféricas se acomodan tratando de dejar la mínima cantidad de espacio vacío. Hay dos formas estrechamente emparentadas de empaquetamiento



to compacto, el **empaquetamiento compacto cúbico** y el **empaquetamiento compacto hexagonal**. En ambas, cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12.

**Sección 11.8** Las propiedades de los sólidos dependen tanto del acomodo de las partículas como de las fuerzas de atracción entre ellas. Los **sólidos moleculares**, que consisten en átomos o moléculas que se mantienen unidas por fuerzas in-

termoleculares, son blandos y tienen bajo punto de fusión. Los **sólidos de red covalente**, que consisten en átomos unidos por enlaces covalentes que se extienden por todo el sólido, son duros y tienen un punto de fusión alto. Los **sólidos iónicos** son duros y quebradizos y tienen un punto de fusión elevado. Los **sólidos metálicos**, que consisten en cationes metálicos unidos por un “mar” de electrones, exhiben una amplia gama de propiedades.

## Ejercicios

### Teoría cinética-molecular

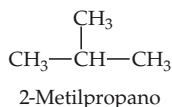
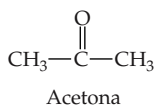
- 11.1** Enumere los tres estados de la materia en orden de (a) desorden molecular creciente y (b) atracciones intermoleculares crecientes.
- 11.2** Mencione algunas propiedades de los líquidos y los sólidos que reflejen la diferencia en el grado de orden de los dos estados.
- 11.3** Para una sustancia dada, las densidades de las fases líquida y sólida suelen ser muy similares y muy diferentes de la densidad del gas. Explique.
- 11.4** El ácido benzoico,  $C_6H_5COOH$ , funde a  $122^\circ C$ . La densidad en el estado líquido a  $130^\circ C$  es de  $1.08 \text{ g/cm}^3$ . La

densidad del ácido benzoico sólido a  $15^\circ C$  es de  $1.266 \text{ g/cm}^3$ . (a) ¿En qué estado es mayor la distancia media entre las moléculas? (b) Explique la diferencia entre las densidades a las dos temperaturas en términos de la teoría cinética-molecular.

- 11.5** ¿Por qué un aumento de temperatura puede hacer que una sustancia cambie sucesivamente de sólido a líquido a gas?
- 11.6** (a) Explique por qué la compresión de un gas a temperatura constante puede licuarlo. (b) ¿Por qué llamamos *fases condensadas* a las formas líquida y sólida de una sustancia?

### Fuerzas intermoleculares

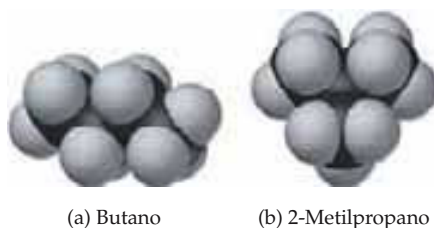
- 11.7** ¿Qué tipo de fuerza de atracción intermolecular opera entre: (a) todas las moléculas; (b) las moléculas polares; (c) el átomo de hidrógeno de un enlace polar y un átomo electronegativo cercano?
- 11.8** ¿Qué tipo(s) de fuerzas intermoleculares tienen en común (a) Xe y metanol ( $CH_3OH$ ); (b)  $CH_3OH$  y acetonitrilo ( $CH_3CN$ ); (c)  $NH_3$  y HF.
- 11.9** Describa las fuerzas intermoleculares que es preciso vencer para pasar las sustancias siguientes del estado líquido al gaseoso: (a)  $Br_2$ ; (b)  $CH_3OH$ ; (c)  $H_2S$ .
- 11.10** ¿Qué tipo de fuerza intermolecular explica las diferencias siguientes en cada caso? (a)  $CH_3OH$  ebulle a  $65^\circ C$ ,  $CH_3SH$  ebulle a  $6^\circ C$ . (b) Xe es líquido a presión atmosférica y  $120 \text{ K}$ , mientras que Ar es gaseoso. (c) Kr, con peso atómico 84, ebulle a  $120.9 \text{ K}$ , mientras que  $Cl_2$ , con peso molecular de 71, ebulle a  $238 \text{ K}$ . (d) La acetona ebulle a  $56^\circ C$ , mientras que el 2-metilpropano ebulle a  $-12^\circ C$ .



- 11.11** (a) ¿Qué significa el término *polarizabilidad*? (b) ¿Cuál de los átomos siguientes cabe esperar que sea más polarizable: O, S, Se o Te? Explique. (c) Ordene las moléculas siguientes de menor a mayor polarizabilidad:  $GeCl_4$ ,  $CH_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiH_4$ ,  $GeBr_4$ . (d) Prediga el orden de los puntos de ebullición de las sustancias de la parte (c).
- 11.12** (a) ¿Por qué aumenta la intensidad de las fuerzas de dispersión al aumentar la polarizabilidad? (b) Explique el

aumento constante en el punto de ebullición de los gases nobles al aumentar el peso atómico (Tabla 11.3). (c) ¿Qué regla práctica obedece la relación entre fuerzas de dispersión y peso molecular? (d) Comente lo correcto o incorrecto de esta afirmación: “Si todos los demás factores son iguales, las fuerzas de dispersión entre las moléculas aumentan al incrementarse el número de electrones en las moléculas.”

- 11.13** ¿Cuál miembro de cada uno de estos pares tiene mayores fuerzas de dispersión de London (a)  $H_2O$  o  $H_2S$ ; (b)  $CO_2$  o  $CO$ ; (c)  $CH_4$  o  $CCl_4$ ?
- 11.14** ¿Cuál miembro de cada uno de estos pares tiene mayores fuerzas de dispersión intermoleculares? (a)  $Br_2$  u  $O_2$ ; (b)  $CH_3CH_2SH$  o  $CH_3CH_2CH_2SH$ ; (c)  $CH_3CH_2CH_2Cl$  o  $(CH_3)_2CHCl$
- 11.15** El butano y el 2-metilpropano, cuyos modelos de espacio ocupado se muestran en seguida, son no polares y tienen la misma fórmula molecular; sin embargo, el butano tiene un punto de ebullición más alto ( $-0.5^\circ C$ , en comparación con  $-11.7^\circ C$ ). Explique.

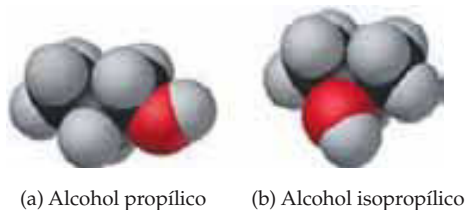


(a) Butano

(b) 2-Metilpropano

- 11.16** El alcohol propílico ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ) y el alcohol isopropílico [ $(CH_3)_2CHOH$ ], cuyos modelos de espacio ocu-

pado se muestran en seguida, tienen puntos de ebullición de 97.2°C y 82.5°C, respectivamente. ¿Por qué el punto de ebullición del alcohol propílico es más alto, a pesar de que ambos tienen la fórmula molecular  $C_3H_8O$ ?



- 11.17** ¿Cuáles de las moléculas siguientes pueden formar puentes de hidrógeno con otras moléculas de la misma especie:  $CH_3F$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3Br$ ?
- 11.18** El etilenglicol ( $HOCH_2CH_2OH$ ), el principal ingrediente de los anticongelantes, tiene un punto normal de ebullición de 199°C. En cambio, el alcohol etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) ebulle a 78°C a presión atmosférica. El éter dimetílico de etilenglicol ( $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ ) tiene un punto normal de ebullición de 83°C, mientras que el etil metil éter ( $CH_3CH_2OCH_3$ ) tiene un punto normal de ebullición de 11°C. (a) Explique por qué la sustitución de un hidrógeno

del oxígeno por  $CH_3$  generalmente abate el punto de ebullición. (b) Cite los principales factores que explican la diferencia entre los puntos de ebullición de los dos éteres.

- 11.19** Explique la diferencia entre los puntos de ebullición de los miembros de los pares de sustancias siguientes: (a)  $HF$  (20°C) y  $HCl$  (-85°C); (b)  $CHCl_3$  (61°C) y  $CHBr_3$  (150°C); (c)  $Br_2$  (59°C) e  $ICl$  (97°C).
- 11.20** Identifique los tipos de fuerzas intermoleculares que están presentes en cada una de las sustancias siguientes y escoja la sustancia de cada par que tiene el punto de ebullición más alto. (a)  $C_6H_{14}$  o  $C_8H_{18}$ ; (b)  $C_3H_8$  o  $CH_3OCH_3$ ; (c)  $HOOH$  o  $HSSH$ ; (d)  $NH_2NH_2$  o  $CH_3CH_3$ .
- 11.21** Cite tres propiedades del agua que se puedan atribuir a la existencia de puentes de hidrógeno.
- 11.22** La cita siguiente relativa al amoníaco ( $NH_3$ ) se tomó de un libro de texto de química inorgánica: "Se calcula que el 26% de los puentes de hidrógeno del  $NH_3$  se rompe durante la fusión, el 7% durante el calentamiento del punto de fusión al de ebullición, y el 67% restante durante el paso a la fase gaseosa en el punto de ebullición." Desde la perspectiva de la teoría cinética-molecular, explique (a) por qué hay una disminución en la energía de puentes de hidrógeno durante la fusión y (b) por qué la mayor parte de la pérdida de puentes de hidrógeno se da en la transición del estado líquido al estado de vapor.

### Viscosidad y tensión superficial

- 11.23** (a) ¿Cómo cambian la viscosidad y la tensión superficial de los líquidos al hacerse más intensas las fuerzas intermoleculares? (b) ¿Cómo cambian la viscosidad y la tensión superficial de los líquidos al aumentar la temperatura? Explique estas tendencias.
- 11.24** (a) ¿Qué diferencia hay entre fuerzas de adhesión y de cohesión? (b) ¿La viscosidad y la tensión superficial reflejan fuerzas de atracción adhesivas o cohesivas? (c) Explique la formación de un menisco con forma de U cuando se coloca agua en un tubo de vidrio. (d) ¿Qué relación hay entre la capacidad de las toallas de papel para absorber agua y la acción capilar?
- 11.25** Explique las observaciones siguientes: (a) La tensión superficial del  $CHBr_3$  es mayor que la del  $CHCl_3$ . (b) Al aumentar la temperatura, el aceite fluye con mayor rapidez a través de un tubo delgado. (c) Las gotas de lluvia que se acumulan en la tapa del motor de un automóvil encendido son casi esféricas.
- 11.26** La hidracina ( $NH_2NH_2$ ), el peróxido de hidrógeno ( $HOOH$ ) y el agua ( $H_2O$ ) tienen tensiones superficiales excepcionalmente altas en comparación con otras sustancias de peso molecular parecido. (a) Dibuje las estructuras de Lewis de los tres compuestos. (b) ¿Qué propiedad estructural tienen en común estas sustancias, y cómo podría explicar lo elevado de sus tensiones superficiales?

### Cambios de estado

- 11.27** Mencione todos los posibles cambios de fase que pueden darse entre diferentes estados de la materia. ¿Cuáles de ellos son exotérmicos y cuáles son endotérmicos?
- 11.28** Identifique la transición de fase en cada una de las situaciones siguientes e indique si es exotérmica o endotérmica. (a) Vapor de bromo se convierte en bromo líquido al enfriarse. (b) Cristales de yodo desaparecen de un plato de evaporación colocado en una campana de laboratorio. (c) Alcohol para fricciones desaparece gradualmente de un recipiente abierto. (d) Lava fundida de un volcán se convierte en roca sólida.
- 11.29** Explique por qué el calor de fusión de cualquier sustancia generalmente es menor que su calor de vaporización.
- 11.30** El cloruro de etilo ( $C_2H_5Cl$ ) hierve a 12°C. Si rociamos  $C_2H_5Cl$  líquido a presión sobre una superficie que está a temperatura ambiente en aire, la superficie se enfría considerablemente. (a) ¿Qué nos dice esta observación acerca del contenido de entalpía de  $C_2H_5Cl(g)$ , en comparación con el de  $C_2H_5Cl(l)$ ? (b) En términos de la teoría cinética-molecular, ¿a qué se debe esta diferencia?
- 11.31** Durante muchos años, el agua potable se ha enfriado en climas cálidos evaporándola de las superficies de bolsas de lona u ollas de barro porosa. ¿Cuántos gramos de agua se pueden enfriar de 35°C a 22°C por la evaporación de 50 g de agua? (El calor de vaporización del agua en este intervalo de temperatura es de 2.4 kJ/g. El calor específico del agua es de 4.18 J/g-K.)
- 11.32** Los compuestos como  $CCl_2F_2$  se conocen como clorofluorocarbonos CFC. Estos compuestos solían usarse ampliamente como refrigerantes pero ahora están siendo sustituidos por compuestos que supuestamente son menos dañinos para el entorno. El calor de vaporización de  $CCl_2F_2$  es de 289 J/g. ¿Qué masa de esta sustancia debe evaporarse para congelar 100 g de agua que inicialmente está a 18°C? (El calor de fusión del agua es de 334 J/g; el calor específico del agua es de 4.18 J/g-K.)

- 11.33** El etanol ( $C_2H_5OH$ ) funde a  $-114^\circ C$  y ebulle a  $78^\circ C$ . La entalpía de fusión del etanol es de  $5.02 \text{ kJ/mol}$ , y su entalpía de vaporización es de  $38.56 \text{ kJ/mol}$ . Los calores específicos del etanol sólido y líquido son  $0.97 \text{ J/g}\cdot K$  y  $2.3 \text{ J/g}\cdot K$ , respectivamente. ¿Cuánto calor se requiere para convertir  $75.0 \text{ g}$  de etanol a  $-120^\circ C$  a la fase de vapor a  $78^\circ C$ ?
- 11.34** El compuesto fluorocarbonado  $C_2Cl_3F_3$  tiene un punto normal de ebullición de  $47.6^\circ C$ . Los calores específicos de  $C_2Cl_3F_3(l)$  y  $C_2Cl_3F_3(g)$  son  $0.91 \text{ J/g}\cdot K$  y  $0.67 \text{ J/g}\cdot K$ , respectivamente. El calor de vaporización para este compuesto es de  $27.49 \text{ kJ/mol}$ . Calcule el calor requerido para convertir  $25.0 \text{ g}$  de  $C_2Cl_3F_3$ , de líquido a  $5.00^\circ C$  a gas a  $82.00^\circ C$ .
- 11.35** (a) ¿Qué importancia tiene la presión crítica de una sustancia? (b) ¿Qué sucede con la temperatura crítica de una

serie de compuestos al aumentar la fuerza de atracción entre las moléculas? (c) ¿Cuáles de las sustancias presentadas en la tabla 11.5 se pueden licuar a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^\circ C$ )?

- 11.36** Las temperaturas (K) y presiones (atm) críticas de una serie de metanos halogenados son:

Compuesto	$CCl_3F$	$CCl_2F_2$	$CClF_3$	$CF_4$
Temperatura crítica	471	385	302	227
Presión crítica	43.5	40.6	38.2	37.0

(a) ¿Qué puede decirse en general acerca de la variación de las fuerzas intermoleculares en esta serie? (b) ¿Qué tipos específicos de fuerzas intermoleculares es más probable que expliquen la mayor parte de la variación en los parámetros críticos de esta serie?

### Presión de vapor y punto de ebullición

- 11.37** Explique cómo se ve afectada la presión de vapor de un líquido por cada una de estas cosas: (a) volumen del líquido; (b) área superficial; (c) fuerzas de atracción intermoleculares; (d) temperatura.
- 11.38** Un líquido que tiene una presión de vapor de equilibrio de  $130 \text{ mm Hg}$  a  $25^\circ C$  se coloca en un recipiente de  $1 \text{ L}$  como el de la figura 11.20. ¿Qué diferencia de presión indica el manómetro y qué composición tiene el gas en el recipiente en cada una de las condiciones siguientes? (a) Se introducen  $200 \text{ mL}$  del líquido en el recipiente y se congelan en el fondo. Luego se extrae el aire del recipiente, se sella éste y se permite que el líquido se caliente hasta  $25^\circ C$ . (b) Se añaden  $200 \text{ mL}$  del líquido al recipiente a  $25^\circ C$  y presión atmosférica. Después de unos minutos, el recipiente se sella. (c) El recipiente contiene aire a  $1 \text{ atm}$  y  $25^\circ C$  y se introducen en él unos cuantos mL del líquido sin dejar que escape aire. Después de unos minutos, quedan unas cuantas gotas de líquido en el recipiente.
- 11.39** Acomode las sustancias siguientes en orden creciente de volatilidad:  $CH_4$ ,  $CBr_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_2Br_2$ . Explique su respuesta.
- 11.40**  $PCl_3$  y  $AsCl_3$  son sustancias parecidas, con geometrías y modos de enlace similares. (a) ¿Cuál de estas dos sustancias cabe esperar que sea más volátil a temperatura ambiente. (b) ¿Cuál sustancia cabe esperar que tenga el punto de ebullición más alto? (c) ¿En cuál sustancia serían mayores las energías cinéticas de las moléculas a  $40^\circ C$ , una temperatura muy por debajo del punto de ebullición de ambas sustancias? (d) ¿En cuál sustancia cabe esperar que las fuerzas intermoleculares sean más intensas?
- 11.41** (a) Dos cazuelas con agua están en diferentes quemadores de una estufa. Una cazuela está hirviendo vigorosamente, mientras que la otra lo hace suavemente. ¿Qué puede decirse acerca de la temperatura del agua en las dos cazuelas? (b) Dos recipientes con agua, uno grande y uno pequeño,

están a la misma temperatura. ¿Qué puede decirse acerca de las presiones de vapor relativas del agua en los dos recipientes?

- 11.42** Explique las observaciones siguientes: (a) El agua se evapora con mayor rapidez en un día caliente y seco que en un día caliente y húmedo. (b) Se requiere más tiempo para cocer huevos a altitudes elevadas que a altitudes más bajas.
- 11.43** (a) Utilice la curva de presión de vapor de la figura 11.22 para estimar el punto de ebullición del éter dietílico a  $400 \text{ torr}$ . (b) Utilice la tabla de presiones de vapor del apéndice B para determinar el punto de ebullición del agua cuando la presión externa es de  $25 \text{ torr}$ .
- 11.44** (a) Suponga que la presión dentro de una olla de presión alcanza  $1.2 \text{ atm}$ . Utilizando la tabla de presiones de vapor del apéndice B, estime la temperatura a la que el agua hervirá en esta olla. (b) Utilice la curva de presión de vapor de la figura 11.22 para estimar la presión externa a la que el alcohol dietílico ebulle a  $70^\circ C$ .
- 11.45** El Monte Denali en Alaska es la cumbre más alta de Estados Unidos ( $20,320 \text{ ft}$ ). (a) Si la presión barométrica en la cima de la montaña es de  $340 \text{ torr}$ , ¿a qué temperatura hervirá el agua ahí? Consulte el apéndice B. (b) Si la temperatura en la cima es de  $12^\circ C$ , ¿un recipiente de éter dietílico experimentará una presión mayor que la presión atmosférica local? (Véase la figura 11.22.)
- 11.46** Reno, Nevada, está a unos  $4500 \text{ ft}$  sobre el nivel del mar. (a) Si la presión barométrica es de  $680 \text{ mm Hg}$  en Reno, ¿a qué temperatura hervirá el agua? Consulte el apéndice B. (b) ¿Qué puede decir acerca de la energía cinética media de las moléculas de agua en el punto de ebullición en Reno, en comparación con el punto de ebullición en Chicago, donde la presión barométrica es de  $752 \text{ mm Hg}$ ? Si considera que las energías cinéticas medias son diferentes, explique cómo es que el agua puede ebullicir cuando sus moléculas tienen diferentes energías cinéticas medias.

### Diagramas de fases

- 11.47** En un diagrama de fases, ¿por qué la línea que separa las fases gaseosa y líquida termina en lugar de seguir hasta presión y temperatura infinitas?
- 11.48** (a) ¿Qué importancia tiene el punto triple de un diagrama de fases? (b) ¿Podría medirse el punto triple del agua

mediendo la temperatura en un recipiente en el que vapor de agua, agua líquida y hielo están en equilibrio bajo una atmósfera de aire? Explique.

- 11.49** Remítase a la figura 11.27(a) y describa todos los cambios de fase que ocurrirían en cada uno de los casos siguientes. (a) Vapor de agua que originalmente está a  $1.0 \times 10^{-3}$

atm y  $-0.10^{\circ}\text{C}$  se comprime lentamente a temperatura constante hasta que la presión final es de 10 atm. **(b)** Agua que originalmente está a  $100^{\circ}\text{C}$  y 0.50 atm se enfría a presión constante hasta que la temperatura es de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

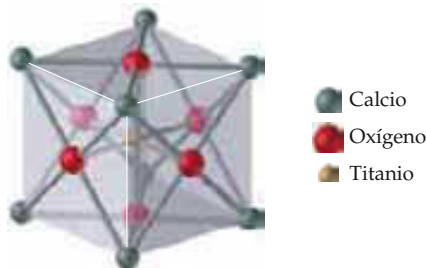
- 11.50** Remítase a la figura 11.27(b) y describa los cambios de fase (y la temperatura a la que ocurren) cuando  $\text{CO}_2$  se calienta de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$  a **(a)** una presión constante de 3 atm; **(b)** una presión constante de 6 atm.
- 11.51** Los puntos normales de fusión y de ebullición del xenón son  $-112^{\circ}\text{C}$  y  $-107^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Su punto triple está a  $-121^{\circ}\text{C}$  y 282 torr, y su punto crítico está a  $16.6^{\circ}\text{C}$  y 57.6 atm. **(a)** Dibuje el diagrama de fases del Xe, mostrando los cuatro puntos dados aquí e indicando el área

en que cada fase es estable. **(b)** ¿Qué es más denso, Xe(s) o Xe(l)? Explique. **(c)** Si Xe gaseoso se enfría bajo una presión externa de 100 torr, se condensará o se depositará? Explique.

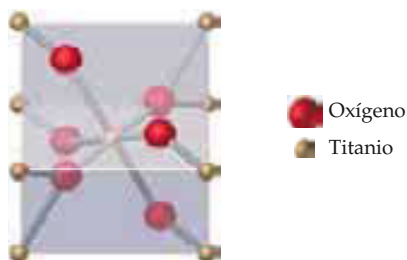
- 11.52** Los puntos normales de fusión y de ebullición del  $\text{O}_2$  son  $-218^{\circ}\text{C}$  y  $-183^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Su punto triple está a  $-219^{\circ}\text{C}$  y 1.14 torr, y su punto crítico está a  $-119^{\circ}\text{C}$  y 49.8 atm. **(a)** Dibuje el diagrama de fases del  $\text{O}_2$ , mostrando los cuatro puntos dados aquí e indicando el área en que cada fase es estable. **(b)** ¿El  $\text{O}_2(\text{s})$  flotará en  $\text{O}_2(\text{l})$ ? Explique. **(c)** Al calentarse el  $\text{O}_2$  sólido, ¿sublima o funde a una presión de 1 atm?

### Estructuras de sólidos

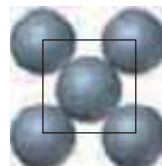
- 11.53** ¿Qué diferencia hay entre un sólido amorfo y uno cristalino? Dé un ejemplo de sólido amorfo.
- 11.54** La sílice amorfa tiene una densidad de cerca de  $2.2\text{ g/cm}^3$ , en tanto que la densidad del cuarzo cristalino es de  $2.65\text{ g/cm}^3$ . Explique esta diferencia en la densidad.
- 11.55** ¿Qué es una celda unitaria? ¿Qué propiedades tiene?
- 11.56** La perovskita, un mineral compuesto por Ca, O y Ti, tiene la celda unitaria cúbica que se muestra en la ilustración. ¿Qué fórmula química tiene este mineral?



- 11.57** Los elementos xenón y oro en estado sólido tienen ambos una estructura que consiste en matrices de empaquetamiento compacto cúbico de átomos. Sin embargo, el Xe funde a  $-112^{\circ}\text{C}$ , mientras que el oro lo hace a  $1064^{\circ}\text{C}$ . Explique la gran diferencia en los puntos de fusión.
- 11.58** El rutilo es un mineral compuesto por Ti y O. Su celda unitaria, que se muestra en el dibujo, contiene átomos de Ti en cada esquina y un átomo de Ti en el centro de la celda. Hay cuatro átomos de O en las caras opuestas de la celda, y dos están totalmente dentro de la celda. **(a)** Determine la fórmula química de este mineral. **(b)** ¿Qué tipo de enlaces mantienen unido el sólido?



- 11.59** El iridio cristaliza con una celda unitaria cúbica centrada en las caras con aristas de  $3.833\text{ \AA}$  de longitud. El átomo en el centro de la cara está en contacto con los átomos de las esquinas, como se muestra en la ilustración. **(a)** Calcule el radio atómico del iridio. **(d)** Calcule la densidad del iridio metálico.



- 11.60** El aluminio metálico cristaliza con una estructura de empaquetamiento compacto cúbico (celda cúbica centrada en las caras, figura 11.34). **(a)** ¿Cuántos átomos de aluminio hay en una celda unitaria? **(b)** Determine el número de coordinación de cada átomo de aluminio. **(c)** Suponga que los átomos de aluminio se pueden representar como esferas, como se muestra en la ilustración del Ejercicio 11.59. Si cada átomo de Al tiene un radio de  $1.43\text{ \AA}$ , calcule la longitud de un lado de la celda unitaria. **(d)** Calcule la densidad del aluminio metálico.
- 11.61** Un elemento cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La arista de la celda unitaria mide  $2.86\text{ \AA}$ , y la densidad del cristal es de  $7.92\text{ g/cm}^3$ . Calcule el peso atómico del elemento.
- 11.62** El KCl tiene la misma estructura que el NaCl. La longitud de la celda unitaria es de  $628\text{ pm}$ . La densidad del KCl es de  $1.984\text{ g/cm}^3$ , y su masa molar es de  $74.55\text{ g/mol}$ . Utilizando esta información, calcule el número de Avogadro.
- 11.63** ¿Qué número de coordinación tiene cada esfera en **(a)** una matriz tridimensional de empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño; **(b)** una estructura cúbica primitiva; **(c)** una red cúbica centrada en las caras?
- 11.64** Determine el número de coordinación de **(a)**  $\text{Na}^+$  en la estructura del NaCl, figura 11.35; **(b)**  $\text{Zn}^{2+}$  en la celda unitaria del ZnS, figura 11.42(b); **(c)**  $\text{Ca}^{2+}$  en la celda unitaria de  $\text{CaF}_2$ , figura 11.42(c).
- 11.65** La claustalita es un mineral compuesto de seleniuro de plomo,  $\text{PbSe}$ . El mineral adopta una estructura tipo NaCl. La densidad del  $\text{PbSe}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  es de  $8.27\text{ g/cm}^3$ . Calcule la longitud de una arista de la celda unitaria de  $\text{PbSe}$ .

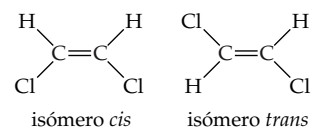
- 11.66** El mineral oldhamita (CaS) cristaliza con una estructura cristalina tipo NaCl (Figura 11.35). La longitud de una arista de la celda unitaria de CaS es de 5.689 Å. Calcule la densidad de CaS.
- 11.67** El mineral uraninita (UO<sub>2</sub>) adopta una estructura de fluorita [Figura 11.42(c)] en la que la longitud de una arista de celda unitaria es de 5.468 Å. (a) ¿Los átomos de uranio estarán representados por las esferas más grandes de la figura 11.42(c) o por los más pequeños? Explique. (b) Calcule la densidad de la uraninita.
- 11.68** Cierta forma del cinabrio (HgS) adopta la estructura de la zincblenda [Figura 11.42(b)]. La longitud de arista de la celda unitaria es de 5.852 Å. (a) Calcule la densidad de HgS en esta forma. (b) El mineral tiemmanita (HgSe) también forma una fase sólida con la estructura de la zincblenda. La longitud de arista de la celda unitaria en este mineral es de 6.085 Å. ¿Qué explica el mayor tamaño de la celda unitaria en la tiemmanita? (c) ¿Cuál de las dos sustancias tiene mayor densidad? ¿Cómo explica la diferencia de densidad?

### Enlaces en sólidos

- 11.69** ¿Qué tipos de fuerzas de atracción existen entre las partículas de (a) cristales moleculares; (b) cristales de red covalente; (c) cristales iónicos; (d) cristales metálicos?
- 11.70** Indique el tipo de cristal (molecular, metálico, de red covalente o iónico) que cada uno de los siguientes forma al solidificarse: (a) CaCO<sub>3</sub>; (b) Pt; (c) ZrO<sub>2</sub> (punto de fusión: 2677°C); (d) Kr; (e) benceno; (f) I<sub>2</sub>.
- 11.71** Hay enlaces covalentes en sólidos tanto moleculares como de red covalente. ¿Por qué difieren tanto en su dureza y punto de fusión estos dos tipos de sólidos?
- 11.72** Indique qué tipo (o tipos) de sólido cristalino se caracteriza por cada una de estas rasgos: (a) gran movilidad de electrones por todo el sólido; (b) blando, punto de fusión relativamente bajo; (c) punto de fusión alto y mal conductor de la electricidad; (d) enlaces covalentes o de red; (e) partículas cargadas en todo el sólido.
- 11.73** Una sustancia blanca funde con un poco de descomposición a 730°C. En estado sólido, la sustancia no conduce la electricidad, pero se disuelve en agua para formar una disolución conductora. ¿Qué tipo de sólido (Tabla 11.6) podría ser esta sustancia?
- 11.74** Se tiene una sustancia blanca que sublima a 3000°C; el sólido no conduce la electricidad y es insoluble en agua. ¿Qué tipo de sólido (Tabla 11.6) podría ser esta sustancia?
- 11.75** Para cada uno de los pares de sustancias siguientes, prediga cuál tiene el punto de fusión más alto e indique por qué: (a) B, BF<sub>3</sub>; (b) Na, NaCl; (c) TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>; (d) LiF, MgF<sub>2</sub>.
- 11.76** Para cada uno de los pares de sustancias siguientes, prediga cuál tiene el punto de fusión más alto e indique por qué: (a) Ar, Xe; (b) SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>; (c) KBr, Br<sub>2</sub>; (d) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

### Ejercicios adicionales

- 11.77** ¿Qué diferencias importantes hay entre las fuerzas intermoleculares y las que operan dentro de las moléculas o entre iones?
- 11.78** (a) ¿Cuáles de las sustancias siguientes pueden exhibir atracciones dipolo-dipolo entre sus moléculas: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, IF, HBr, CCl<sub>4</sub>? (b) ¿Cuáles de las sustancias siguientes exhiben puentes de hidrógeno en sus estados líquido y sólido: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, PH<sub>3</sub>, HCOOH?
- 11.79** Suponga que tiene dos líquidos moleculares incoloros, uno con punto de ebullición de -84°C y otro con punto de ebullición de 34°C, ambos a presión atmosférica. ¿Cuáles de las afirmaciones siguientes son correctas? En el caso de las incorrectas, modifique la afirmación de modo que sea correcta. (a) El líquido con mayor punto de ebullición tiene fuerzas intermoleculares totales más intensas que el otro. (b) El líquido con más bajo punto de ebullición debe consistir en moléculas no polares. (c) El líquido con menor punto de ebullición tiene más bajo peso molecular que el de mayor punto de ebullición. (d) Los dos líquidos tienen presiones de vapor idénticas en sus puntos normales de ebullición. (e) A 34°C, ambos líquidos tienen una presión de vapor de 760 mm Hg.
- 11.80** A continuación se muestran dos isómeros del compuesto plano 1,2-dicloroetileno junto con sus puntos de fusión y de ebullición:



Punto de fusión (°C)	-80.5	-49.8
Punto de ebullición (°C)	60.3	47.5

- (a) ¿Cuál de los dos isómeros tiene las fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ¿Los datos aquí presentados apoyan esa predicción? (b) Con base en los datos aquí presentados, cuál isómero se empaqueta de forma más eficiente en la fase sólida?
- 11.81** En el diclorometano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\mu = 1.60$  D), la contribución de las fuerzas de dispersión a las atracciones intermoleculares es unas cinco veces mayor que la contribución dipolo-dipolo. ¿Cabría esperar que la importancia relativa de las dos clases de fuerzas de atracción intermoleculares sea diferente (a) en el dibromometano ( $\mu = 1.43$  D); (b) en el difluorometano ( $\mu = 1.93$  D)? Explique.
- 11.82** ¿Qué propiedades en el nivel molecular de un líquido son más importantes para determinar (a) su capacidad para fluir; (b) su tendencia a formar gotas casi esféricas en una superficie hacia la cual no exhibe fuerzas de ad-

hesión apreciables; (c) su punto de ebullición; (d) su calor de vaporización.

- 11.83** Al aumentar las fuerzas de atracción entre las moléculas, ¿cabe esperar que la magnitud de cada una de las propiedades siguientes aumente o disminuya? (a) presión de vapor; (b) calor de vaporización; (c) punto de ebullición; (d) punto de congelación; (e) viscosidad; (f) tensión superficial; (g) temperatura crítica.
- 11.84** Cuando un átomo o un grupo de átomos sustituye a uno de los átomos de H del benceno ( $C_6H_6$ ), el punto de ebullición cambia. Explique el orden de los puntos de ebullición siguientes:  $C_6H_6$  (80°C),  $C_6H_5Cl$  (132°C),  $C_6H_5Br$  (156°C),  $C_6H_5OH$  (182°C).
- 11.85** La trimetilamina [ $(CH_3)_3N$ ] ebulle a 3°C; la propilamina ( $CH_3CH_2CH_2NH_2$ ) lo hace a 49°C. (a) ¿Qué explica la diferencia en sus puntos de fusión? (b) La propilamina se mezcla perfectamente con el agua; la trimetilamina tiene una solubilidad relativamente alta en agua. ¿Qué explica estos datos, considerando que el isobutano [ $(CH_3)_3CH$ ] es mucho menos soluble que la trimetilamina?
- 11.86** El etilenglicol [ $CH_2(OH)CH_2(OH)$ ] es el principal componente del fluido anticongelante. Es un líquido un tanto viscoso, no muy volátil a temperatura ambiente, con un punto de ebullición de 198°C. El pentano ( $C_5H_{12}$ ), que tiene casi el mismo peso molecular, es un líquido no viscoso muy volátil a temperatura ambiente con un punto de ebullición de 36.1°C. Explique las diferencias en las propiedades físicas de las dos sustancias.
- [11.87]** Utilizando la lista siguiente de puntos normales de ebullición para una serie de hidrocarburos, estime el punto normal de ebullición del octano,  $C_8H_{18}$ . Propano ( $C_3H_8$ , -42.1°C), butano ( $C_4H_{10}$ , -0.5°C), pentano ( $C_5H_{12}$ , 36.1°C), hexano ( $C_6H_{14}$ , 68.7°C), heptano ( $C_7H_{16}$ , 98.4°C). Explique la tendencia en los puntos de ebullición.
- 11.88** Un matraz con agua está conectado a una bomba de vacío. Poco después de encenderse la bomba, el agua comienza a ebullición. Después de unos minutos, el agua comienza a congelarse. Explique a qué se deben estos procesos.
- [11.89]** Observe, en la figura 11.24, que hay una válvula reductora de la presión en la línea justo antes de que el  $CO_2$  supercrítico y la cafeína entren en el separador. Utilice la figura 11.23 para explicar la función de esta válvula en el proceso global.
- [11.90]** La tabla siguiente da la presión de vapor del hexafluorobenceno ( $C_6F_6$ ) en función de la temperatura:

Temperatura (K)	Presión de vapor (torr)
280.0	32.42
300.0	92.47
320.0	225.1
330.0	334.4
340.0	482.9

(a) Graficando estos datos de forma apropiada, determine si se obedece o no la ecuación de Clausius-Clapeyron. Si es así, utilice la gráfica para determinar  $\Delta H_{vap}$  del  $C_6F_6$ . (b) Utilice estos datos para determinar el punto de ebullición del compuesto.

- [11.91]** Suponga que se mide la presión de vapor de una sustancia a dos temperaturas distintas. (a) Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 11.1, deduzca la

siguiente relación entre las presiones de vapor  $P_1$  y  $P_2$  y las temperaturas absolutas a las que se midieron,  $T_1$  y  $T_2$ :

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(b) El punto de fusión del potasio es de 62.3°C. El potasio fundido tiene una presión de vapor de 10.00 torr a 443°C y una presión de vapor de 400.0 torr a 708°C. Utilice estos datos y la ecuación de la parte (a) para calcular el calor de vaporización del potasio líquido. (c) Utilizando la ecuación de la parte (a) y los datos de la parte (b), calcule el punto de ebullición del potasio. (d) Calcule la presión de vapor del potasio líquido a 100°C.

- 11.92** El oro cristaliza con una celda unitaria cúbica centrada en las caras cuya arista mide 4.078 Å. El átomo en el centro de la cara está en contacto con los átomos de la esquina, como se muestra en la ilustración para el ejercicio 11.59. (a) Calcule el radio aparente de un átomo de oro en esta estructura. (b) Calcule la densidad del oro metálico.
- 11.93** Considere las celdas unitarias cúbicas (Figura 11.33) que tienen un átomo ubicado en cada punto de red. Calcule el número neto de átomos en (a) una celda unitaria cúbica primitiva; (b) una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo; (c) una celda unitaria cúbica centrada en las caras.
- [11.94]** Los datos siguientes presentan las temperaturas a las que el diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) y el yoduro de metilo ( $CH_3I$ ) alcanzan ciertas presiones de vapor:

Presión de vapor (torr):	10.0	40.0	100.0	400.0
T para $CH_2Cl_2$ (°C):	-43.3	-22.3	-6.3	24.1
T para $CH_3I$ (°C):	-45.8	-24.2	-7.0	25.3

(a) ¿Cuál de las dos sustancias cabe esperar que tenga fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ¿Cuál cabe esperar que tenga las fuerzas de dispersión de London más intensas? Con base en sus respuestas, explique por qué es difícil predecir cuál compuesto sería más volátil. (b) ¿Cuál compuesto cabe esperar que tenga el punto de ebullición más alto? Verifique su respuesta en un libro de referencia como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (c) El orden de volatilidad de estas dos sustancias cambia al aumentar la temperatura. ¿Qué cantidad debe ser diferente para las dos sustancias para que se presente tal fenómeno? (d) Justifique su respuesta a la parte (c) dibujando una gráfica apropiada.

- 11.95** En un experimento típico de cristalografía de rayos X, se generan rayos X con longitud de onda  $\lambda = 0.71$  Å bombardeando molibdeno metálico con un haz de electrones muy energético. ¿Por qué los cristales difractan estos rayos X de forma más eficaz que la luz visible?
- [11.96]** (a) La densidad del diamante [Figura 11.41(a)] es de 3.5 g/cm<sup>3</sup>, y la del grafito [Figura 11.41(b)], de 2.3 g/cm<sup>3</sup>. Con base en la estructura del buckminsterfullereno (Figura 11.43), ¿qué cabría esperar de su densidad en relación con estas otras formas del carbono? (b) Estudios de la difracción de rayos X por el buckminsterfullereno revelan que tiene una red cúbica centrada en las caras de moléculas de  $C_{60}$ . La longitud de una arista de la celda unitaria es de 14.2 Å. Calcule la densidad del buckminsterfullereno.

## Ejercicios integradores

- 11.97 (a) En el nivel molecular, ¿a qué factor se debe el aumento continuo en la viscosidad al aumentar el peso molecular en la serie de hidrocarburos de la tabla 11.4? (b) Aunque la viscosidad varía en un factor mayor que 2 en la serie del hexano al nonano, la tensión superficial a 25°C sólo aumenta alrededor del 20% en la misma serie. ¿Cómo explica esto? (c) El alcohol *n*-octílico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene una viscosidad de 10.1 cP, mucho más alta que la del nonano, que tiene aproximadamente el mismo peso molecular. ¿A qué se debe esta diferencia? ¿Qué relación hay entre su respuesta y la diferencia en los puntos normales de ebullición de estas dos sustancias?
- 11.98 La acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , se utiliza ampliamente como disolvente industrial. (a) Dibuje la estructura de Lewis de la molécula de acetona y prediga la geometría en torno a cada átomo de carbono. (b) ¿La molécula de acetona es polar o no polar? (c) ¿Qué tipos de fuerzas de atracción intermoleculares hay entre las moléculas de acetona? (d) El 1-propanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene un peso molecular muy similar al de la acetona, pero esta última ebulle a 56.5°C, mientras que el 1-propanol lo hace a 97.2°C. Explique la diferencia.
- 11.99 La tabla que se muestra en seguida da los calores molares de vaporización de varios compuestos orgánicos. Utilice ejemplos específicos de esta lista para ilustrar la variación del calor de vaporización con (a) la masa molar; (b) la forma molecular; (c) la polaridad molecular; (d) las interacciones de puentes de hidrógeno. Explique estas comparaciones en términos de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que operan. (Podría ser útil dibujar la fórmula estructural de cada compuesto.)

Compuesto	Calor de vaporización (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	19.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	27.6
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	31.8
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	32.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	33.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	47.3

- 11.100 El butano líquido,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , se almacena en cilindros para utilizarse como combustible. El punto normal de ebullición del butano es de  $-0.5^\circ\text{C}$ . (a) Suponga que un tanque de butano se deja al sol y alcanza una temperatura de  $46^\circ\text{C}$ . ¿Cabe esperar que la presión en el tanque sea mayor o menor que la presión atmosférica? ¿Qué tanto depende la presión dentro del tanque de la cantidad de butano líquido que contiene? (b) Suponga que se abre la válvula del tanque y se deja escapar unos cuantos litros

de butano a gran velocidad. ¿Qué esperaría que suceda con la temperatura del butano líquido que queda en el tanque? (c) ¿Cuánto calor debe agregarse para vaporizar 155 g de butano si su calor de vaporización es de 21.3 kJ/mol? ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de butano a 755 torr y  $35^\circ\text{C}$ ?

- [11.101] Utilizando información de los apéndices B y C, calcule el número mínimo de gramos de  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  que es preciso quemar para proporcionar la energía necesaria para convertir 2.50 kg de  $\text{H}_2\text{O}$  de su forma sólida a  $-14.0^\circ\text{C}$  a su forma líquida a  $60.0^\circ\text{C}$ .
- 11.102 En cierto tipo de reactor nuclear, se usa sodio metálico líquido como refrigerante circulante en un sistema cerrado, que no permite el contacto entre el sodio y aire o agua. De forma análoga al refrigerante que circula por un motor de automóvil, el sodio líquido transporta calor del centro caliente del reactor a intercambiadores de calor. (a) ¿Qué propiedades del sodio líquido tienen especial importancia en esta aplicación? (b) La viscosidad del sodio líquido varía con la temperatura así:

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Viscosidad (cP)
100	0.705
200	0.450
300	0.345
600	0.210

¿Qué fuerzas dentro del sodio líquido es más probable que contribuyan de forma importante a la viscosidad? ¿Por qué disminuye la viscosidad al aumentar la temperatura?

- 11.103 La presión de vapor de un líquido volátil se puede determinar burbujeando lentamente un volumen conocido de gas a través de él a una temperatura y presión conocidas. En un experimento, 5.00 L de  $\text{N}_2$  gaseoso se hace pasar a través de 7.2146 g de benceno líquido ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) a  $26.0^\circ\text{C}$ . El líquido que queda después del experimento pesa 5.1493 g. Suponiendo que el gas se satura con vapor de benceno y que el volumen y la temperatura totales del gas no cambian, calcule la presión de vapor del benceno en torr.
- 11.104 La humedad relativa del aire es igual al cociente de la presión parcial del agua en el aire entre la presión de vapor de equilibrio del agua a la misma temperatura. Si la humedad relativa del aire es de 45% y su temperatura es de  $23^\circ\text{C}$ , ¿cuántas moléculas de agua están presentes en una habitación que mide 14 m por 9.0 m por 8.6 m?
- [11.105] Utilice una obra de consulta como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para comparar los puntos de fusión y de ebullición de los pares de sustancias inorgánicas siguientes: (a) W y  $\text{WF}_6$ ; (b)  $\text{SO}_2$  y  $\text{SF}_4$ ; (c)  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiCl}_4$ . Explique las diferencias importantes observadas en términos de probables estructuras y enlaces.



## Ejercicios con el CD-ROM

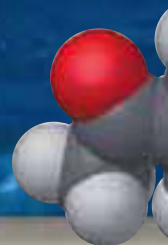
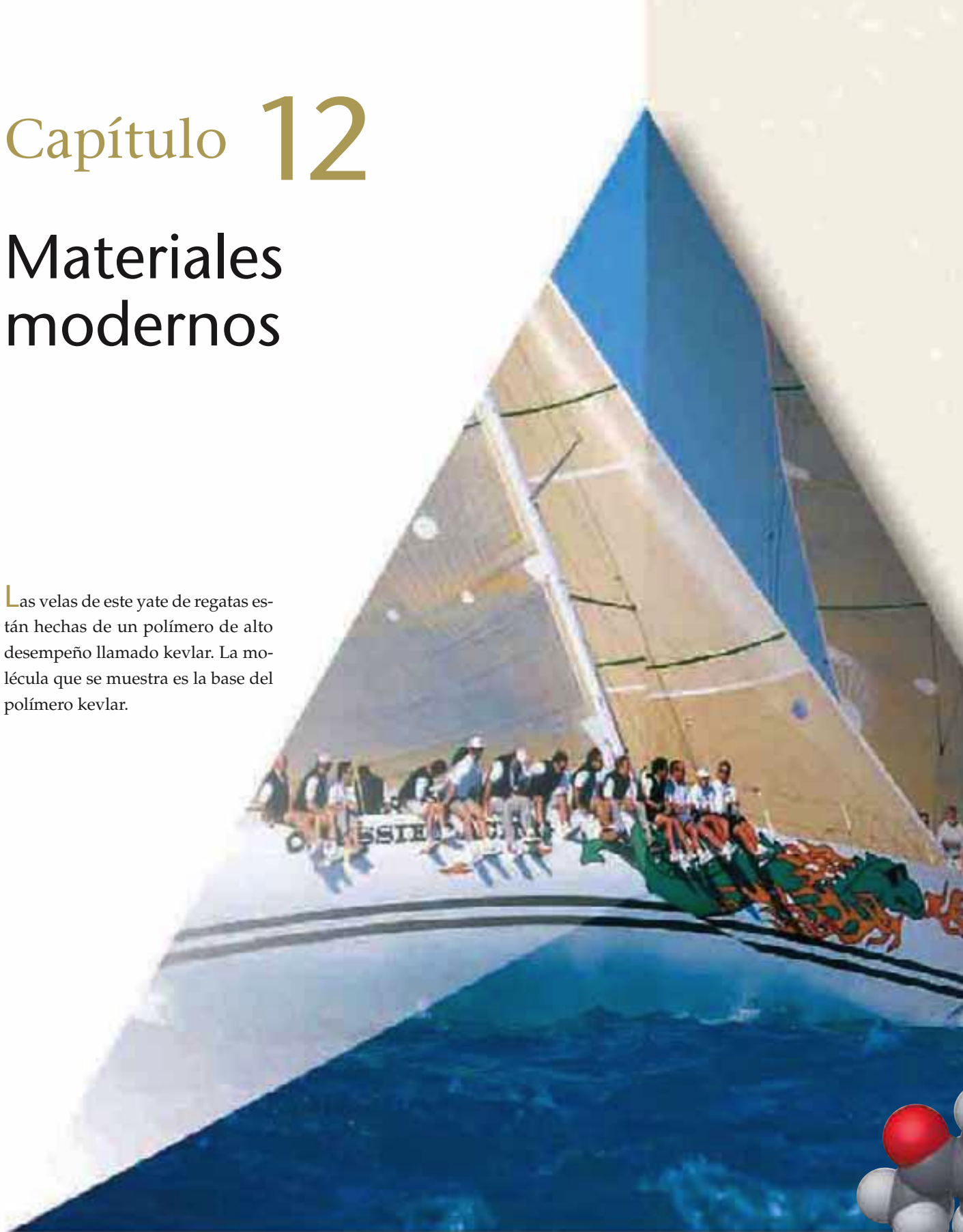
- 11.106** El vídeo **Cambios de estado (Changes of State, eCapítulo 11.4)** muestra la curva de calentamiento de una sustancia que se funde y luego se vaporiza. **(a)** Utilizando la información de la figura 11.27(b), dibuje la curva de calentamiento del dióxido de carbono a presión atmosférica, comenzando en  $-100^{\circ}\text{C}$  y terminando en  $30^{\circ}\text{C}$ . **(b)** Dibuje la misma curva de calentamiento pero a 10 atm de presión. **(c)** ¿En qué condiciones la curva de calentamiento del agua se parecería a la que dibujó en la parte (a)?
- 11.107** Utilizando la simulación **Presión de vapor en equilibrio (Equilibrium Vapor Pressure, eCapítulo 11.5)**, compare las presiones de vapor del metanol, etanol, ácido acético, agua y benceno. **(a)** ¿Qué compuesto parece tener las fuerzas intermoleculares más intensas a  $100^{\circ}\text{C}$ ? **(b)** Si un compuesto tiene una presión de vapor de equilibrio más alta que la de otro a cierta temperatura, ¿necesariamente tendrá una presión de vapor de equilibrio más alta a todas las temperaturas? Si no, dé un ejemplo de dos compuestos cuyas curvas de presión de vapor se crucen, indicando la temperatura a la que tienen aproximadamente la misma presión de vapor.
- 11.108** El etanol y el ácido acético tienen una masa molar parecida y ambos forman puentes de hidrógeno. ¿En cuál de estos dos compuestos los puentes de hidrógeno son un componente más importante de las fuerzas intermoleculares totales? Justifique su respuesta con datos de la simulación **Presión de vapor en equilibrio (Equilibrium Vapor Pressure, eCapítulo 11.5)**.
- 11.109** El agua es una sustancia con propiedades inusitadas. Con base en una comparación de la molécula de **agua (water)** y la estructura del **hielo (ice, eCapítulo 11.8)**, explique **(a)** ¿por qué el hielo es menos denso que el agua? y **(b)** ¿por qué un aumento de presión dentro de cierto intervalo de temperatura hace que el hielo se funda? **(d)** ¿Por qué no es posible convertir hielo en agua líquida aplicando presión a muy bajas temperaturas?
- 11.110** Compare la estructura del **hielo (ice, eCapítulo 11.8)** con la del **diamante (diamond, eCapítulo 11.8)**. Si gira las estructuras de cierta manera, descubrirá notables similitudes, a saber, hibridación  $sp^3$  (del oxígeno y el carbono, respectivamente) y disposición hexagonal de los átomos. Dada esta similitud, explique por qué el hielo puede fundirse aplicando presión, pero el diamante no.



# Capítulo 12

## Materiales modernos

Las velas de este yate de regatas están hechas de un polímero de alto desempeño llamado kevlar. La molécula que se muestra es la base del polímero kevlar.



12.1	Cristales líquidos
12.2	Polímeros
12.3	Biomateriales
12.4	Materiales cerámicos
12.5	Superconductividad
12.6	Películas delgadas

**DESDE EL PRINCIPIO** de la era moderna de la química en el siglo XIX, uno de los objetivos importantes de las investigaciones en química ha sido el descubrimiento y desarrollo de materiales con propiedades útiles. Los adelantos tecnológicos futuros dependerán más que nunca del descubrimiento y desarrollo de materiales con nuevas y valiosas propiedades. Los químicos han contribuido a la ciencia de los materiales inventando sustancias totalmente nuevas y también formas de procesar materiales naturales para elaborar fibras, películas, recubrimientos, adhesivos y sustancias con propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas especiales. En este capítulo estudiaremos las propiedades y aplicaciones de varias clases de materiales que desempeñan papeles importantes en la sociedad moderna. Nuestro objetivo es demostrar cómo podemos entender muchas propiedades físicas o químicas especiales aplicando los principios que hemos visto en capítulos anteriores.

Este capítulo pone de manifiesto el importante hecho de que *las propiedades observables (macroscópicas) de los materiales son el resultado de estructuras y procesos en los niveles atómico y molecular.*

### ► Lo que veremos ◀

- Conoceremos las características de los *cristales líquidos*; lo que los distingue de los líquidos ordinarios y los aspectos estructurales de sus moléculas que promueven el comportamiento de cristal líquido.
- Exploraremos los *polímeros* sintéticos, grandes moléculas formadas a partir de moléculas *monoméricas* de bajo peso molecular. Los polímeros suelen formarse en reacciones de polimerización por *adición* o *condensación*. Las propiedades físicas y químicas de los polímeros los hacen idóneos para muchos usos prácticos.
- Los materiales que se emplean en aplicaciones biomédicas (es decir, que están en contacto íntimo con organismos vivos) se llaman *biomateriales*. Veremos que un biomaterial debe satisfacer muchos requisitos para poder usarse en aplicaciones como válvulas cardíacas, tejidos artificiales o componentes para reemplazo de caderas.
- Los *materiales cerámicos* son sustancias sólidas inorgánicas no metálicas. Tienen aplicación en muchas áreas en las que son importantes la dureza, la estabilidad a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión.
- A bajas temperaturas, muchos materiales sufren una transición a un estado en el que pierden toda la resistencia al flujo de electrones. Esta propiedad se denomina *superconductividad*. Conoceremos algunas características del estado superconductor y de los tipos de materiales que exhiben superconductividad.
- Examinaremos la naturaleza y los usos de las *películas delgadas* y algunos de los métodos que se usan para producirlas.





(a)



(b)

▲ **Figura 12.1** (a) Benzoato de colesterilo fundido a una temperatura mayor que 179°C. En esta región de temperatura, la sustancia es un líquido transparente. Obsérvese que es posible leer las graduaciones del vaso de precipitados que está atrás del tubo de ensayo. (b) El benzoato de colesterilo a una temperatura entre 179°C y su punto de fusión de 145°C. En este intervalo de temperatura, el benzoato de colesterilo exhibe una fase lechosa líquido-cristalina.

## 12.1 Cristales líquidos

Cuando un sólido se calienta hasta su punto de fusión, la energía térmica agregada vence las atracciones intermoleculares que confieren un orden molecular al sólido. ∞ (Sección 11.1) El líquido que se forma se caracteriza por la orientación aleatoria de las moléculas y un movimiento molecular considerable. Algunas sustancias, empero, exhiben un comportamiento más complejo cuando su fase sólida se calienta.

En 1888, Frederick Reinitzer, un botánico austriaco, descubrió que un compuesto orgánico que estaba estudiando, el benzoato de colesterilo, tenía interesantes e inusitadas propiedades. Al calentarse, la sustancia funde a 145°C para formar un líquido lechoso viscoso, y a 179°C el líquido repentinamente se vuelve transparente. Cuando la sustancia se enfría, se observa el proceso inverso: el líquido transparente se vuelve lechoso a 179°C (Figura 12.1 ◀), y el líquido lechoso solidifica a 145°C. El trabajo de Reinitzer representa el primer informe sistemático de lo que ahora conocemos como un **cristal líquido**.

En lugar de pasar directamente de la fase sólida a la fase líquida al calentarse, algunas sustancias, como el benzoato de colesterilo, pasan por una fase líquido-cristalina intermedia que posee algo de la estructura de los sólidos y algo de la libertad de movimiento que tienen los líquidos. Gracias al ordenamiento parcial, los cristales líquidos pueden ser muy viscosos y poseer propiedades intermedias entre las de las fases sólida y líquida. La región en la que los cristales líquidos exhiben estas propiedades está delimitada por temperaturas de transición muy marcadas, como en el ejemplo de Reinitzer.

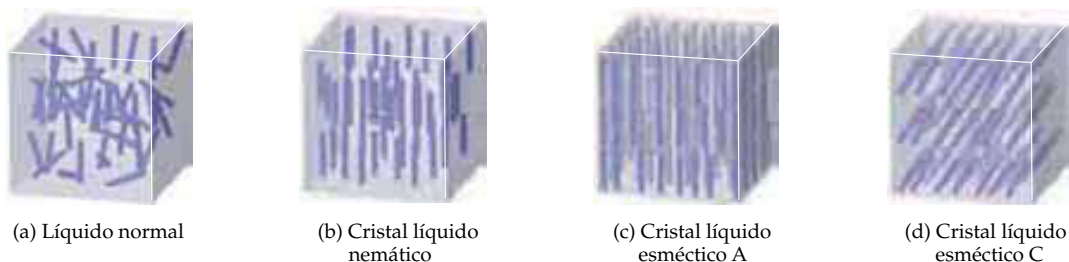
Desde su descubrimiento en 1888 hasta hace unos 30 años, los cristales líquidos fueron sólo una curiosidad del laboratorio. Ahora se les utiliza ampliamente como sensores de presión y de temperatura y en las carátulas de dispositivos eléctricos como relojes digitales, calculadoras y computadoras portátiles y de bolsillo (Figura 12.2 ▼). Estas aplicaciones de los cristales líquidos son posibles gracias al hecho de que las débiles fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas en un cristal líquido se pueden alterar fácilmente mediante cambios de temperatura, presión y campos electromagnéticos.

### Tipos de fases líquido-cristalinas

Las sustancias que forman cristales líquidos suelen estar constituidas por moléculas largas y aproximadamente cilíndricas. En la fase líquida normal, estas moléculas se

► **Figura 12.2** Dispositivo inalámbrico de bolsillo con pantalla de cristal líquido.





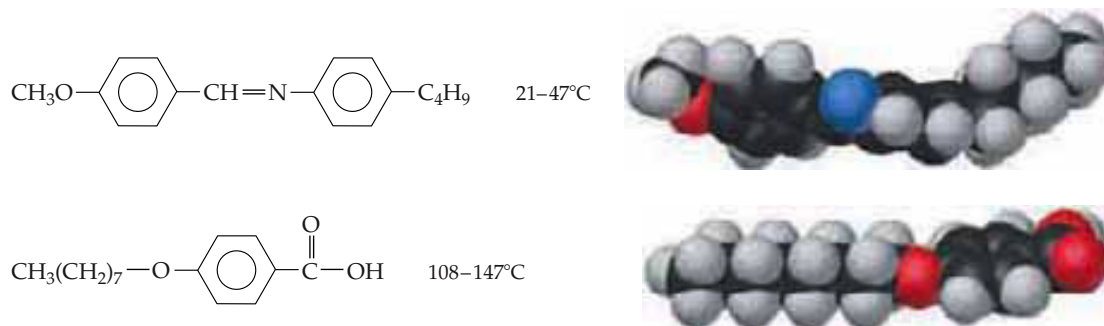
▲ **Figura 12.3** El ordenamiento en las fases líquido-cristalinas comparado con un líquido normal (no cristalino).

orientan en direcciones aleatorias [Figura 12.3(a) ▲]. Las fases líquido-cristalinas, en cambio, exhiben cierto ordenamiento de las moléculas. Dependiendo de la naturaleza del ordenamiento, los cristales líquidos pueden dividirse en tres categorías: nemáticos, esmécticos y colestéricos.

En la **fase líquido-cristalina nemática**, las moléculas están alineadas a lo largo de sus ejes longitudinales, pero no hay ningún ordenamiento respecto a los extremos de las moléculas [Figura 12.3(b)]. El acomodo de las moléculas es similar al de un puñado de lápices cuyos extremos no están alineados.

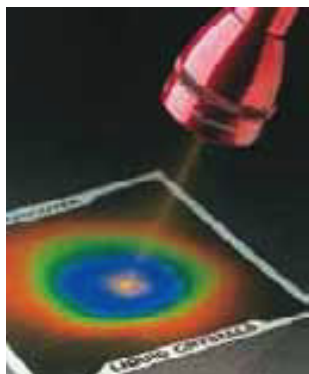
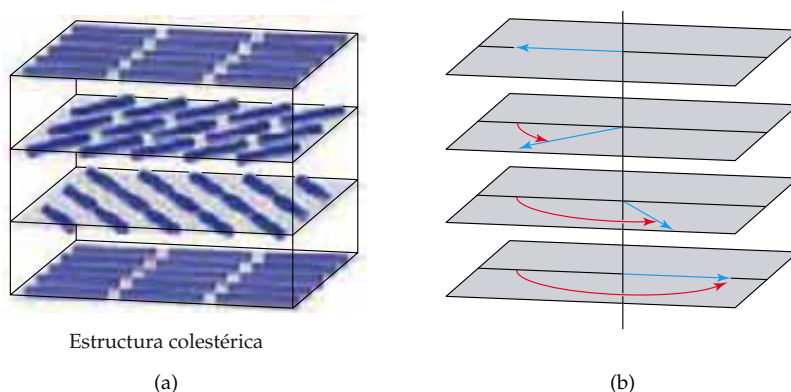
En las **fases líquido-cristalinas esmécticas**, las moléculas presentan un ordenamiento adicional más allá del de la fase nemática. Las fases esmécticas se parecen a un puñado de lápices cuyos extremos están casi alineados. Hay distintos tipos de fases esmécticas, designadas por las letras A, B, C, etc. En la fase esméctica A, las moléculas están dispuestas en capas, con sus ejes longitudinales perpendiculares a las capas [Figura 12.3(c)]. Otras fases esmécticas exhiben diferentes tipos de alineación. Por ejemplo, en la fase esméctica C las moléculas están alineadas con sus ejes longitudinales inclinados en relación con las capas en que están apiladas las moléculas [Figura 12.3(d)].

En la figura 12.4 ▼ se muestran dos moléculas que exhiben fases de cristal líquido. Estas moléculas son relativamente largas en relación con su espesor. El doble enlace C=N y los anillos bencénicos hacen más rígidas las moléculas. Los anillos bencénicos planos ayudan a las moléculas a apilarse unas junto a otras. Además, muchas moléculas de cristal líquido contienen grupos polares; éstos dan pie a interacciones dipolo-dipolo que favorecen la alineación de las moléculas en la misma dirección. ∞ (Sección 11.2) Así, las moléculas se ordenan naturalmente a lo largo de sus ejes longitudinales. No obstante, las moléculas pueden girar sobre su eje y deslizarse unas sobre otras de forma paralela. En las fases esmécticas, las fuerzas intermoleculares (como las fuerzas de dispersión de London, las atracciones dipolo-dipolo y los puentes de hidrógeno) limitan la capacidad de las moléculas para deslizarse unas sobre otras.



▲ **Figura 12.4** Estructuras e intervalos de temperatura de cristal líquido de algunos materiales líquido-cristalinos típicos. El intervalo de temperatura indica entre qué dos temperaturas la sustancia exhibe comportamiento de cristal líquido.

► **Figura 12.5** (a) Ordenamiento en un cristal líquido colestérico. Las moléculas de capas sucesivas están orientadas con un ángulo característico respecto a las de las capas adyacentes a fin de evitar interacciones desfavorables. El resultado es un eje tipo tornillo, como se aprecia en (b).

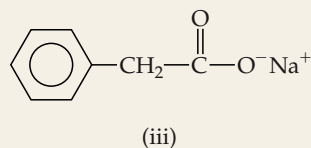
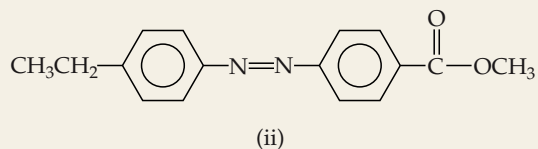
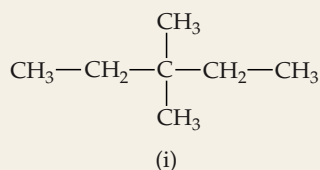


▲ **Figura 12.6** Cambio de color en un material líquido-cristalino colestérico en función de la temperatura.

En la figura 12.5 ▲ se muestra el ordenamiento de la **fase líquido-cristalina colestérica**. Las moléculas están alineadas a lo largo de sus ejes longitudinales como en los cristales líquidos nemáticos, pero están dispuestas en capas, con las moléculas de cada plano torcidas ligeramente en relación con las moléculas de los planos de arriba y de abajo. El nombre de estos cristales líquidos proviene del hecho de que muchos derivados del colesterol adoptan esta estructura. La naturaleza espiral del ordenamiento molecular produce patrones inusitados de colores con la luz visible. Los cambios de temperatura y presión alteran el orden y por tanto el color (Figura 12.6) ◀. Se han utilizado cristales líquidos colestéricos para vigilar los cambios de temperatura en situaciones en las que los métodos convencionales no son prácticos. Por ejemplo, estos cristales pueden detectar puntos calientes en circuitos microelectrónicos, lo que puede ser indicación de una falla. Además, pueden incorporarse en termómetros para medir la temperatura cutánea de los bebés.

### EJERCICIO TIPO 12.1

¿Cuál de las sustancias siguientes tiene mayor probabilidad de exhibir un comportamiento líquido-cristalino?



### Solución

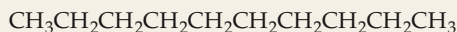
**Análisis:** Tenemos tres moléculas con diferente estructura, y nos piden determinar si es probable que algunas de ellas sean cristales líquidos.

**Estrategia:** Necesitamos identificar las características estructurales que podrían inducir un comportamiento líquido-cristalino en cada caso.

**Resolución:** No es probable que la molécula (i) sea un cristal líquido porque no tiene una estructura axial larga. La molécula (iii) es iónica; los puntos de fusión generalmente altos de los materiales iónicos (Sección 8.2) y la ausencia de un eje longitudinal característico hacen poco probable que esta sustancia exhiba un comportamiento líquido-cristalino. La molécula (ii) posee el eje longitudinal característico y los tipos de rasgos estructurales que suelen observarse en los cristales líquidos (Figura 12.4).

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Sugiera una razón por la cual la molécula siguiente, decano, no exhibe un comportamiento líquido-cristalino:



**Respuesta:** Dado que puede haber rotación alrededor de los enlaces carbono-carbono sencillos, las moléculas cuya columna vertebral consiste en enlaces sencillos C—C son demasiado flexibles; las moléculas tienden a enroscarse aleatoriamente y no semejan barras.



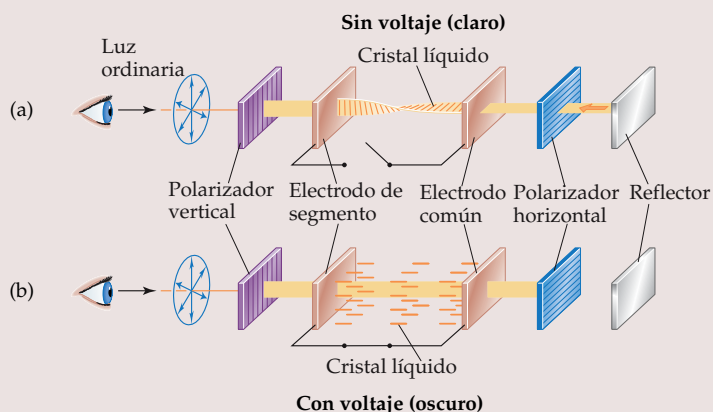
## La química en acción Pantallas de cristal líquido

Los cristales líquidos se utilizan ampliamente en dispositivos con carátula o pantalla de cristal líquido (LCD, *liquid crystal display*) controlada eléctricamente en relojes, calculadoras y pantallas de computadora, como se ilustra en la figura 12.2. Estas aplicaciones son posibles porque un campo eléctrico aplicado altera la orientación de las moléculas de cristal líquido y por tanto afecta las propiedades ópticas del dispositivo.

Las LCD se producen con varios diseños, pero la estructura que se ilustra en la figura 12.7 ▼ es representativa. Una capa delgada (5-20 μm) de material líquido-cristalino se coloca entre electrodos de vidrio transparentes que conducen la electricidad. La luz ordinaria atraviesa un polarizador vertical que sólo permite el paso de la luz en el plano vertical. Mediante un proceso especial, las moléculas de cristal líquido se orientan de modo que las moléculas junto a la placa frontal tengan una orientación vertical, y aquellas junto a la placa trasera, una orientación horizontal. Las moléculas intermedias tienen una orientación que varía de forma regular, como se muestra en la figura 12.7. Las pantallas de este tipo se clasifican como “nemático torcido”. El plano de polarización de la luz se gira

90° al pasar por el dispositivo, y así adquiere la orientación correcta para atravesar el polarizador horizontal. En una carátula de reloj, un espejo refleja la luz, la cual vuelve atrás sobre sus pasos; esto hace que el dispositivo se vea claro, o iluminado. Cuando se aplica un voltaje a las placas, las moléculas de cristal líquido se alinean con el voltaje [Figura 12.7(b)]. Esto hace que los rayos de luz no tengan la orientación apropiada para atravesar el polarizador horizontal, y el dispositivo se ve oscuro.

Las pantallas de computadora utilizan iluminación desde atrás en lugar de luz reflejada, pero el principio es el mismo. La pantalla se divide en un gran número de pequeñas celdas, y el voltaje en cada punto de la superficie de la pantalla se controla mediante transistores fabricados a partir de películas delgadas de silicio amorfo. Se utilizan filtros de color rojo-verde-azul para la exhibición a color. Toda la pantalla se renueva con una frecuencia aproximada de 60 Hz, así que la imagen puede cambiar con rapidez en comparación con el tiempo de respuesta del ojo humano. Las pantallas de este tipo son logros técnicos notables, basados en una combinación de descubrimientos científicos básicos e ingeniería creativa.



◀ **Figura 12.7** Ilustración esquemática del funcionamiento de una pantalla de cristal líquido (LCD) nemático torcido. (a) La luz ordinaria, que está polarizada en todas las direcciones, pasa a través del polarizador vertical. La luz polarizada verticalmente pasa entonces a la capa líquido-cristalina, donde el plano de polarización se gira 90°. La luz atraviesa el polarizador horizontal, se refleja, y retrocede sobre sus pasos para dar una pantalla clara. (b) Cuando se aplica un voltaje al electrodo de segmento que cubre la pequeña área, las moléculas del cristal líquido se alinean en la dirección del trayecto de la luz. Así, la luz verticalmente polarizada no es girada 90° y no puede atravesar el polarizador horizontal. Por tanto, el área delimitada por el pequeño electrodo de segmento transparente se ve oscura. Los relojes digitales suelen tener este tipo de carátulas.

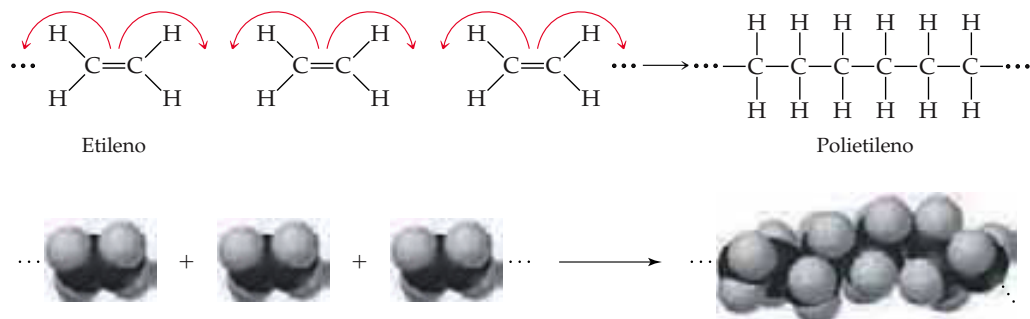
## 12.2 Polímeros

Lo que hemos visto de la química hasta ahora se ha referido primordialmente a moléculas con masa molecular relativamente baja. Sin embargo, en la naturaleza encontramos muchas sustancias con una masa molecular muy alta que puede llegar hasta los millones de una. El almidón y la celulosa abundan en las plantas; las proteínas y los ácidos nucleicos se encuentran tanto en plantas como en animales. En 1827, Jons Jakob Berzelius acuñó el término **polímero** (del griego *polys*, “muchos”, y *meros*, “partes”) para denotar las sustancias moleculares de alta masa molecular formadas por la *polimerización* (unión) de **monómeros**, moléculas con baja masa molecular.

Desde hace mucho tiempo, los seres humanos hemos procesado polímeros naturales, como la lana, el cuero y el caucho natural, para formar materiales útiles. Durante los últimos 60 años, aproximadamente, los químicos han aprendido a crear polímeros sintéticos polimerizando monómeros mediante reacciones químicas controladas. Muchos de estos polímeros sintéticos tienen una columna vertebral de enlaces carbono-carbono, porque los átomos de carbono tienen una capacidad excepcional para formar enlaces fuertes y estables entre sí.

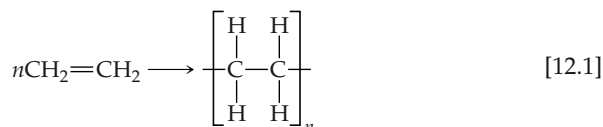
### Polimerización por adición

El ejemplo más sencillo de una reacción de polimerización es la formación de *polietileno* a partir de moléculas de etileno. En esta reacción, el doble enlace de cada molécula de etileno “se abre”, y dos de los electrones que originalmente participaban en el enlace se utilizan para formar nuevos enlaces sencillos C—C con otras dos moléculas de etileno:



La polimerización que tiene lugar por el acoplamiento de monómeros utilizando sus enlaces múltiples se denomina **polimerización por adición**.

Podemos escribir una ecuación para la reacción de polimerización así:



Aquí, la letra  $n$  es el número más grande — que va desde centenares hasta millares — de moléculas de monómero (etileno en este caso) que reaccionan para formar una molécula de polímero grande. Dentro del polímero aparece una unidad de repetición (la unidad encerrada entre corchetes) a lo largo de toda la cadena. Los extremos de la cadena terminan en enlaces carbono-hidrógeno o en algún otro tipo de enlace, de modo que los carbonos finales tengan cuatro enlaces.

El polietileno es un material muy importante; en Estados Unidos se producen más de 20,000 millones de libras al año. Aunque su composición es sencilla no es fácil fabricar el polímero. Se requirieron muchos años de investigación para identificar las condiciones y catalizadores apropiados para fabricar un polímero comercialmente útil. Hoy día se conocen muchas formas distintas de polietileno que varían amplia-

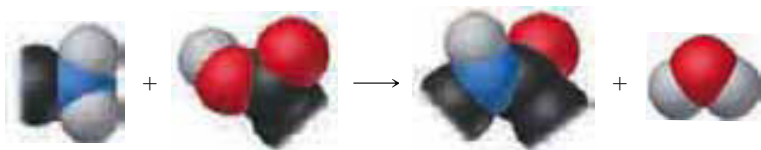
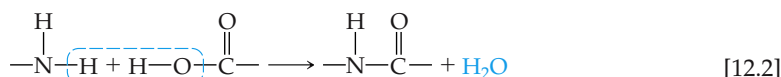
TABLA 12.1 Polímeros con importancia comercial

Polímero	Estructura	Usos
<b>Polímeros de adición:</b>		
Polietileno	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Películas, empaques, botellas
Polipropileno	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Utensilios de cocina, fibras, aparatos domésticos
Poliestireno	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Empaque, recipientes desechables para alimentos, aislamiento
Cloruro de polivinilo	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Empalmes de tuberías, película transparente para empacar carnes
<b>Polímeros de condensación:</b>		
Poliuretano	$\left[ \begin{array}{c} \text{C-NH-R-NH-C-O-R'-O} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ R, R' = $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (por ejemplo)	Relleno de "espuma" para muebles, aislamiento aplicado por aspersión, componentes de automóviles, calzado, recubrimientos impermeables al agua
Polietilén-tereftalato (un poliéster)	$\left[ \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-} \right]_n$	Cuerdas para llantas, cintas magnéticas, ropa, botellas de bebidas
Nylon 6,6	$\left[ \text{NH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH-C(=O)-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(=O)-} \right]_n$	Muebles y cortinas, ropa, fibras para alfombra, sedal para pescar, mezclas de polímeros

mente en sus propiedades físicas (véase la ilustración de la portada del libro y la descripción que la acompaña). Los polímeros con otras composiciones químicas ofrecen una variedad aún más amplia de propiedades químicas y físicas. En la tabla 12.1 ▲ se presentan varios polímeros comunes que se obtienen mediante polimerización de adición.

### Polimerización por condensación

Un segundo tipo general de reacción que sirve para sintetizar polímeros con importancia comercial es la **polimerización por condensación**. En una **reacción de condensación** dos moléculas se unen para formar una molécula más grande por eliminación de una molécula pequeña, como  $\text{H}_2\text{O}$ . Por ejemplo, una amina (un compuesto que contiene el grupo  $\text{-NH}_2$ ) reacciona con un ácido carboxílico (un compuesto que contiene el grupo  $\text{-COOH}$ ) para formar un enlace entre N y C con formación de  $\text{H}_2\text{O}$ :







## La química en acción Reciclaje de plásticos

Si examinamos la base de un recipiente de plástico, es probable que veamos un símbolo de reciclar que contiene un número, como se aprecia en la figura 12.8 ▶. El número que está dentro del símbolo de reciclar, y la abreviatura que está abajo, indican el tipo de polímero con que está hecho el recipiente, según el resumen de la tabla 12.2 ▼. (Las estructuras químicas de estos polímeros se muestran en

la tabla 12.1.) Estos símbolos permiten separar los recipientes según su composición. En general, cuanto más bajo es el número, mayor es la facilidad con que el material puede reciclarse posteriormente.

**TABLA 12.2** Categorías empleadas para reciclar materiales poliméricos en Estados Unidos

Número	Abreviatura	Polímero
1	PET	Polietilentereftalato
2	HDPE	Polietileno de alta densidad
3	V	Cloruro de polivinilo (PVC)
4	LDPE	Polietileno de baja densidad
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno
7		Otros

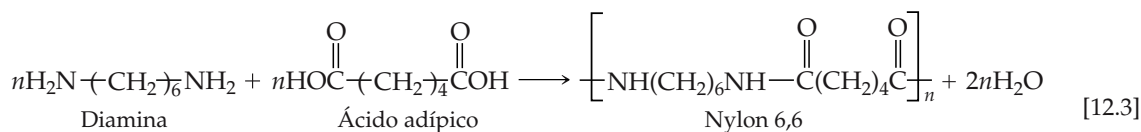


▲ **Figura 12.8** Los recipientes plásticos tienen símbolos en su base que indican su composición y su reciclabilidad.



Ejercicios con el CD-ROM  
Síntesis de nylon 6,10  
(Synthesis of Nylon 6, 10)

Los polímeros que se forman a partir de dos monómeros distintos se llaman **copolímeros**. En la formación del nylon, una *diamina* (un compuesto con un grupo  $-\text{NH}_2$  en cada extremo) se hace reaccionar con un *diácido* (un compuesto con un grupo  $-\text{COOH}$  en cada extremo). Por ejemplo, el nylon 6,6 se forma cuando una diamina que tiene seis átomos de carbono y un grupo amino en cada extremo se hace reaccionar con ácido adípico, que también tiene seis átomos de carbono:



Hay una reacción de condensación en cada extremo de la diamina y del ácido. Los componentes del  $\text{H}_2\text{O}$  se eliminan, y se forman enlaces  $\text{N}-\text{C}$  entre las moléculas. En la tabla 12.1 aparece el nylon 6,6 junto con otros polímeros comunes que se obtienen mediante polimerización por condensación. Adviértase que estos polímeros tienen columnas vertebrales que contienen átomos de N y O además de átomos de C. En el capítulo 25 veremos que las proteínas también son polímeros de condensación.

### Tipos de polímeros

Los **plásticos** son materiales que se pueden moldear para darles diversas formas, por lo regular mediante la aplicación de presión y calor. Los materiales **termoplásticos** pueden volverse a moldear. Por ejemplo, los recipientes de plástico para leche están hechos de polietileno con alta masa molecular. Estos recipientes pueden fundirse y el polímero puede reciclarse para algún otro uso. En contraste, un **plástico termofijo** se moldea mediante procesos químicos irreversibles y por tanto no puede volverse a moldear fácilmente.

Un **elastómero** es un material que exhibe un comportamiento elástico parecido al del caucho. Cuando un elastómero se somete a estiramiento o flexión, recupera su forma original una vez que se retira la fuerza distorsionadora, siempre que no se

haya deformado más allá de cierto límite elástico. Algunos polímeros, como el nylon y los poliésteres, también pueden moldearse en *fibras* que, al igual que el pelo, son muy largas en relación con su área transversal y no son elásticas. Estas fibras pueden tejerse para formar telas o cordeles y producir ropa, cuerdas para llantas y otros objetos útiles.

### Estructuras y propiedades físicas de los polímeros

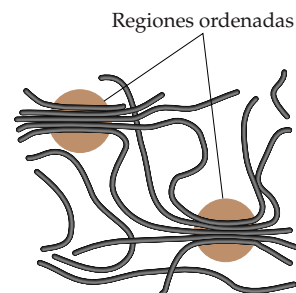
Las sencillas fórmulas estructurales dadas para el polietileno y otros polímeros son engañosas. Puesto que cada átomo de carbono del polietileno está rodeado por cuatro enlaces, los átomos están dispuestos tetraédricamente, así que la cadena no es recta como la hemos representado. Además, los átomos pueden girar con relativa libertad en torno a los enlaces C—C sencillos. Así, en lugar de ser rectas y rígidas, las cadenas son muy flexibles y se pliegan fácilmente (Figura 12.9 ►). La flexibilidad de las cadenas moleculares hace que el material polimérico sea muy flexible.

Tanto los polímeros sintéticos como los naturales suelen consistir en una mezcla de macromoléculas con diferente peso molecular. Dependiendo de las condiciones de formación, los pesos moleculares podrían estar distribuidos dentro de un intervalo amplio o concentrarse marcadamente en torno a un valor medio. En parte debido a esta distribución de pesos moleculares, los polímeros son en gran medida materiales amorfos (no cristalinos). En lugar de exhibir fases cristalinas bien definidas con puntos de fusión abruptos, se reblandecen dentro de un intervalo de temperaturas. No obstante, los polímeros pueden poseer un orden de corto alcance en algunas regiones del sólido, donde las cadenas se alinean en formaciones regulares como se muestra en la figura 12.10 ►. El grado de tal ordenamiento se describe como el grado de *cristalinidad* del polímero. En muchos casos, la cristalinidad de un polímero se puede elevar mediante estirado mecánico o tensión para alinear las cadenas mientras el polímero fundido se estira a través de agujeros pequeños. Las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímeros mantienen unidas las cadenas en las regiones cristalinas ordenadas, y esto hace al polímero más denso, más duro, menos soluble y más resistente al calor. En la tabla 12.3 ▼ se muestra la forma en que cambian las propiedades del polietileno al aumentar el grado de cristalinidad.

La sencilla estructura lineal del polietileno facilita las interacciones intermoleculares que dan lugar a la cristalinidad. Sin embargo, el grado de cristalinidad en el polietileno depende mucho de la masa molecular media. La polimerización produce una mezcla de *macromoléculas* (moléculas grandes) con  $n$  variable y, por tanto, masa molecular variable. El llamado polietileno de baja densidad que se usa para moldear películas y láminas tiene una masa molecular media del orden de  $10^4$  una y presenta una ramificación sustancial de las cadenas; es decir, hay cadenas laterales que salen de la cadena principal del polímero, parecidas a los ramales que divergen de una línea férrea principal. Estas ramas inhiben la formación de regiones cristalinas y así reducen la densidad del material. El polietileno de alta densidad, que se usa para moldear botellas, bidones y tubos, tiene una masa molecular media



▲ **Figura 12.9** Segmento de una cadena de polietileno. El segmento que se muestra aquí consiste en 28 átomos de carbono. En los polietilenos comerciales, la longitud de las cadenas va desde  $10^3$  hasta  $10^5$  unidades de  $\text{CH}_2$ . Como se deduce de esta ilustración, las cadenas son flexibles y pueden enrollarse y torcerse aleatoriamente.



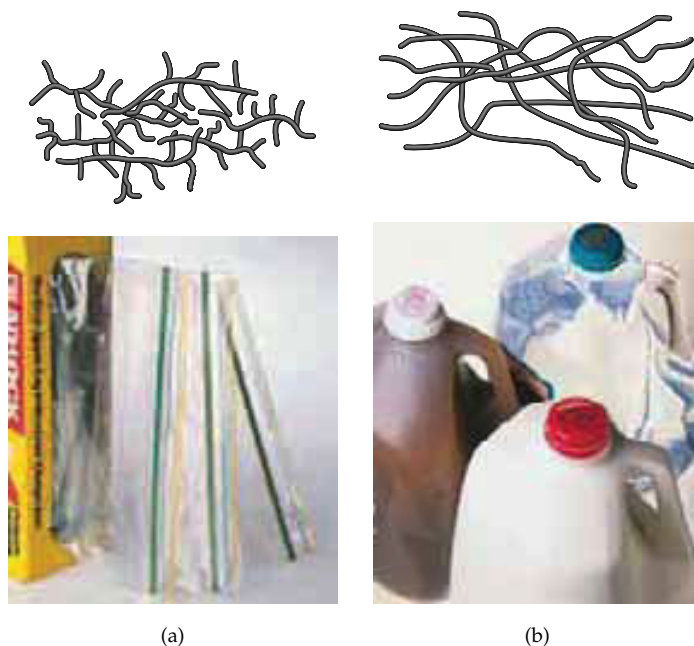
▲ **Figura 12.10** Interacciones entre cadenas de polímeros. En las regiones encerradas en círculos, las fuerzas que operan entre segmentos de cadenas de polímero adyacentes dan pie a un ordenamiento análogo al ordenamiento de los cristales, aunque es menos regular.

**TABLA 12.3** Propiedades del polietileno en función de su cristalinidad

	Cristalinidad				
	55%	62%	70%	77%	85%
Punto de fusión (°C)	109	116	125	130	133
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
Rigidez*	25	47	75	120	165
Límite elástico*	1700	2500	3300	4200	5100

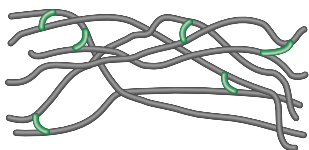
\* Estos resultados de ensayos revelan que la resistencia mecánica del polímero aumenta al aumentar la cristalinidad. Las unidades físicas de la prueba de rigidez son  $\text{psi} \times 10^{-3}$  ( $\text{psi}$  = libras por pulgada cuadrada); las unidades de la prueba de límite elástico son  $\text{psi}$ . Una explicación del significado exacto y la importancia de estas pruebas rebasa el alcance del presente texto.

► **Figura 12.11** (a) Ilustración esquemática de la estructura del polietileno de baja densidad (LDPE) y un uso típico de película de LDPE en bolsas para guardar alimentos. (b) Ilustración esquemática de la estructura del polietileno de alta densidad (HDPE) y recipientes moldeados a partir de HDPE.



del orden de  $10^6$  uma. Esta forma tiene menos ramificación y, por tanto, un mayor grado de cristalinidad. El polietileno de baja y alta densidad se ilustra en la figura 12.11 ▲.

Es posible agregar diversas sustancias a los polímeros para protegerlos contra los efectos de la luz solar o la degradación por oxidación. Por ejemplo, se añaden a los nylons sales de manganeso(II), como hipofosfito de manganeso(II),  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , y sales de cobre(II), en concentraciones muy bajas (del orden de  $5 \times 10^{-4}\%$ ) para protegerlos contra la luz y la oxidación y ayudar a mantener su blancura. Además, las propiedades físicas de los materiales poliméricos se pueden modificar ampliamente añadiendo sustancias de menor masa molecular, llamadas *plastificantes*, que reducen las interacciones entre las cadenas y por tanto hacen más flexible el polímero. Por ejemplo, el cloruro de polivinilo (PVC) (Tabla 12.1) es un material duro y rígido con alta masa molecular que se utiliza para fabricar tubos de drenaje para casas. Sin embargo, si el PVC se combina con una sustancia adecuada de más bajo peso molecular, forma un polímero flexible que puede servir para fabricar botas impermeables y piezas de muñecas. En algunas aplicaciones, el plastificante de un objeto plástico puede perderse con el tiempo por evaporación. Si esto sucede, el plástico pierde su flexibilidad y se hace propenso a agrietarse.

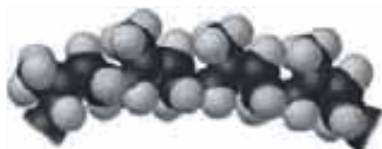
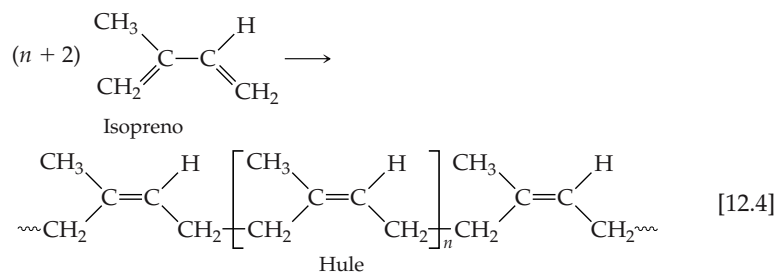


▲ **Figura 12.12** Enlaces cruzados de cadenas poliméricas. Los grupos de enlace cruzado (verde) limitan los movimientos relativos de las cadenas del polímero y hacen que el material sea más duro y menos flexible.

### Enlaces cruzados en los polímeros

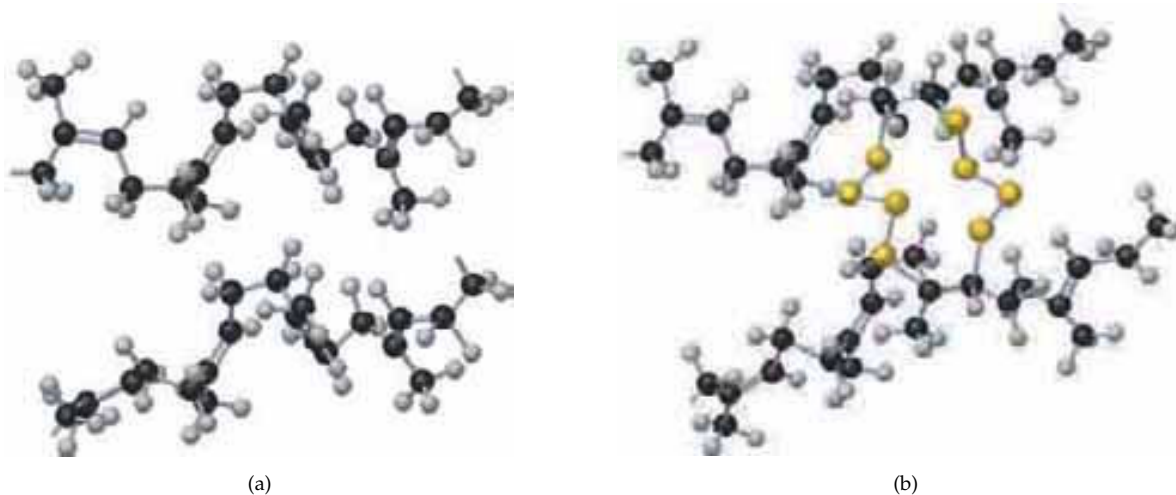
Podemos hacer más rígidos los polímeros introduciendo enlaces químicos entre las cadenas poliméricas, como se ilustra en la figura 12.12 ◀. La formación de enlaces entre las cadenas se denomina **entrecruzamiento**. Cuanto mayor sea el número de entrecruzamientos de un polímero, más rígido será el material. Mientras que los materiales termoplásticos consisten en cadenas poliméricas independientes, los termofijos forman enlaces cruzados al calentarse y por ello conservan su forma.

Un ejemplo importante de entrecruzamiento es la **vulcanización** del hule natural, proceso descubierto por Charles Goodyear en 1839. El hule natural se forma a partir de una resina líquida obtenida de la corteza interior del árbol *Hevea brasiliensis*. Químicamente, el hule es un polímero del isopreno,  $\text{C}_5\text{H}_8$ :



Dado que no es fácil la rotación alrededor del doble enlace carbono-carbono, la orientación de los grupos unidos a los carbonos es rígida. En el hule natural, las extensiones de las cadenas están en el mismo lado del doble enlace, como se muestra en la ecuación 12.4. Esta forma se llama *cis*-poliisopreno; el prefijo *cis*- proviene de una frase latina que significa “de este lado”.

El hule natural no es un plástico útil porque es demasiado blando y demasiado reactivo químicamente. Goodyear descubrió accidentalmente que, si se agrega azufre al hule y luego se calienta la mezcla, el hule se vuelve más duro y menos susceptible a la oxidación u otro ataque químico. El azufre convierte el hule en un polímero termofijo entrecruzando las cadenas poliméricas mediante reacciones en algunos de los dobles enlaces, como se muestra esquemáticamente en la figura 12.13 ▼. Un entrecruzamiento de cerca del 5% de los dobles enlaces crea un hule flexible y elástico. Cuando el hule se estira, los enlaces cruzados ayudan a evitar que las cadenas resbalen, y el hule conserva su elasticidad.



▲ **Figura 12.13** En (a) se muestra la estructura de una sección de hule natural polimérico. Hay dobles enlaces carbono-carbono a intervalos regulares a lo largo de la cadena, como se muestra en la ecuación 12.4. (b) Se han agregado cadenas de cuatro átomos de azufre entre dos cadenas poliméricas por la apertura de un doble enlace carbono-carbono en cada cadena.



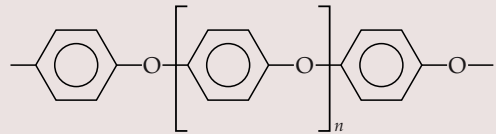
### La química en acción Hacia el automóvil de plástico

Hay muchos polímeros que se pueden formular y procesar de modo que adquieran suficiente resistencia estructural, rigidez y estabilidad ante el calor como para sustituir a los metales, el vidrio y otros materiales en diversas aplicaciones. La cubierta exterior de los motores eléctricos y aparatos caseros como cafeteras y abrelatas, por ejemplo, se fabrican con polímeros de fórmula especial. Los *polímeros de ingeniería* se producen específicamente para aplicaciones especiales mediante la selección y combinación de polímeros y la modificación de los pasos de su procesamiento. Por lo regular, cuestan menos o tienen un mejor desempeño que los materiales a los que sustituyen. Además, suele ser mucho más fácil moldear y dar color a las piezas individuales y ensamblarlas para crear el producto final.

El automóvil moderno ofrece muchos ejemplos de los avances que han logrado los polímeros de ingeniería en el diseño y la construcción de automóviles. Desde hace mucho, el interior de los vehículos consta principalmente de materiales plásticos. Gracias al desarrollo de materiales de alto desempeño, se han logrado avances

importantes en la introducción de polímeros de ingeniería como componentes de los motores y partes de carrocerías de los automóviles. Por ejemplo, la figura 12.14 muestra el múltiple de una serie de motores V-8 para camionetas y vagonetas Ford. El uso de un polímero de ingeniería en esta aplicación ahorra maquinado y varios pasos de ensamblado. El múltiple, hecho de nylon, debe ser estable a altas temperaturas.

También es posible moldear partes de la carrocería con polímeros de ingeniería. Los componentes hechos con estos polímeros suelen pesar menos que los componentes a los que sustituyen, y esto mejora el rendimiento del combustible. Los guardafangos del Nuevo Beetle de Volkswagen (Figura 12.15), por ejemplo, están hechos de nylon reforzado con un segundo polímero, éter de polifenileno (ppe), que tiene la estructura siguiente:



Dado que el polímero de éter de polifenileno es lineal y más bien rígido, confiere rigidez y permanencia de la forma.

Una gran ventaja de la mayoría de los polímeros de ingeniería sobre los metales es que eliminan la necesidad de los costosos pasos de fabricación que confieren protección contra la corrosión. Además, algunas formulaciones de polímeros de ingeniería permiten fabricar con el color incorporado, lo que elimina pasos de aplicación de pintura (Figura 12.16).



▲ **Figura 12.14** El múltiple de admisión de una serie de motores V-8 de la Ford Motor Company está hecho de nylon.



▲ **Figura 12.15** Los guardafangos de este Nuevo Beetle están hechos de General Electric Noryl GTX, un material compuesto hecho con nylon y éter de polifenileno.



▲ **Figura 12.16** Los paneles de la carrocería de este automóvil experimental están hechos de un plástico de policarbonato-polibutileno.

**EJERCICIO TIPO 12.2**

Si suponemos que hay cuatro átomos de azufre en cada conexión de entrecruzamiento, ¿qué masa de azufre por gramo de isopreno,  $C_5H_8$ , se requiere para establecer un enlace cruzado como el que se ilustra en la figura 12.13 con el 5% de las unidades de isopreno del hule?

**Solución**

**Análisis:** Nos piden calcular la masa de azufre requerida por gramo de isopreno.

**Estrategia:** Necesitamos evaluar la proporción de átomos de azufre a unidades de isopreno con base en la figura 12.13, y luego aumentar la escala a la masa de azufre necesaria para lograr un entrecruzamiento del 5%.

**Resolución:** Por la figura es evidente que cada entrecruzamiento implica ocho átomos de azufre por cada dos unidades de isopreno; entonces, la proporción de S a  $C_5H_8$  es de 4. Entonces, si el 5% (0.05) de las unidades de isopreno están entrecruzadas, tenemos:

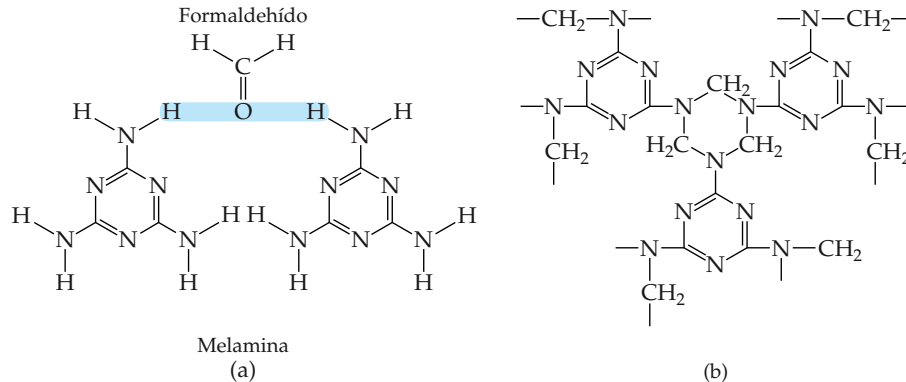
$$(1.0 \text{ g } C_5H_8) \left( \frac{1 \text{ mol } C_5H_8}{68.1 \text{ g } C_5H_8} \right) \left( \frac{4 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } C_5H_8} \right) \left( \frac{32.1 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \right) (0.05) = 0.09 \text{ g S}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Cómo cabe esperar que varíen las propiedades del hule al aumentar el porcentaje de azufre en el producto vulcanizado? Explique.

**Respuesta:** El hule sería más duro y menos flexible al aumentar el porcentaje de azufre, gracias al mayor grado de entrecruzamiento, que une entre sí las cadenas poliméricas con enlaces covalentes.

Un ejemplo adicional de entrecruzamiento se observa en el polímero formado por la melamina y el formaldehído, ilustrado en la figura 12.17 ▼. Aunque no es obvio en este dibujo bidimensional, el entrecruzamiento se extiende en tres dimensiones y crea un material duro, rígido y químicamente estable. Esta clase de polímeros termofijos se encuentra en productos como vajillas, recubrimientos y mesas de Formica™.

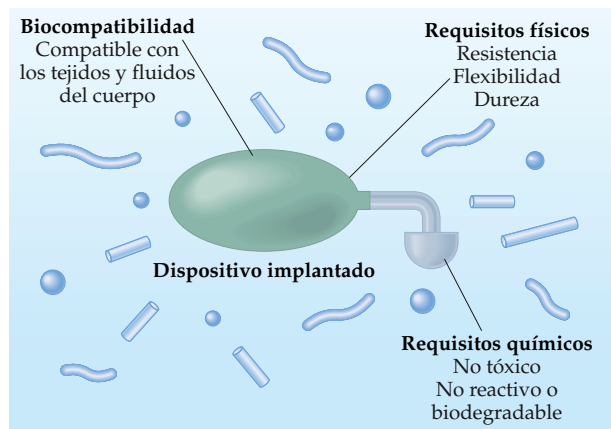


▲ **Figura 12.17** (a) La reacción de condensación entre formaldehído y dos moléculas de melamina inicia la formación del polímero. (b) Estructura del polímero de melamina-formaldehído, un material con alto grado de entrecruzamiento.

## 12.3 Biomateriales

Llamaremos **biomaterial** a cualquier material que tiene una aplicación biomédica. El material podría tener un uso terapéutico; por ejemplo, en el tratamiento de una lesión o una enfermedad. O bien, podría servir para diagnóstico, como parte de un sistema para identificar una enfermedad o para vigilar una cantidad, como el nivel de glucosa en la sangre. Sea terapéutico o diagnóstico el uso, el biomaterial está en contacto con fluidos biológicos, y debe poseer propiedades que satisfagan las exigencias de esa aplicación. Por ejemplo, un polímero que se use para moldear un lente de contacto desechable deberá ser blando y fácil de humectar, mientras que uno utilizado para obturar una caries dental debe ser duro y resistente al desgaste.

► **Figura 12.18** Ilustración esquemática de un dispositivo artificial implantado en un sistema biológico. Para funcionar debidamente, el dispositivo debe ser biocompatible con su entorno y cumplir con los requisitos físicos y químicos necesarios, algunos de los cuales se indican a guisa de ejemplo.



### Características de los biomateriales

Las características más importantes que influyen en la decisión de escoger un biomaterial dado son biocompatibilidad, requisitos físicos y requisitos químicos, como se ilustra en la figura 12.18 ▲.

**Biocompatibilidad** Los sistemas vivos, sobre todo los animales superiores, tienen un complejo sistema de protección contra la invasión de otros organismos. Nuestro cuerpo tiene una capacidad increíble para determinar si un objeto es material propio del cuerpo o si es ajeno. Cualquier sustancia ajena al cuerpo podría generar una respuesta de nuestro sistema inmunológico. Los objetos de tamaño molecular son capturados por anticuerpos y eliminados, mientras que los objetos más grandes inducen una reacción inflamatoria en torno suyo. Algunos materiales son más **biocompatibles**; es decir, se integran más fácilmente al cuerpo sin reacciones inflamatorias. Los factores más importantes que determinan la biocompatibilidad son la naturaleza química y la textura de la superficie del objeto.

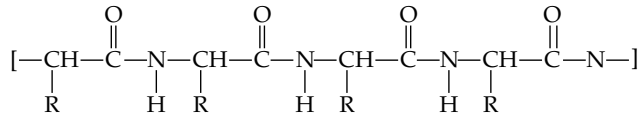
**Requisitos físicos** Por lo regular, un biomaterial debe cumplir con requisitos muy estrictos. Los tubos que se usan para reemplazar vasos sanguíneos defectuosos deben ser flexibles y no deben cerrarse al doblarse o someterse a otras distorsiones. Los materiales empleados para sustituir articulaciones deben ser resistentes al desgaste. Una válvula artificial para el corazón debe abrirse y cerrarse entre 70 y 80 veces por minuto, día tras día, durante muchos años. Si la válvula tiene una esperanza de vida de 20 años, esto implica unos 750 millones de ciclos de apertura y cierre. A diferencia del fallo de una válvula en un motor de automóvil, el fallo de una válvula cardíaca puede tener consecuencias fatales para su poseedor.

**Requisitos químicos** Los biomateriales deben ser de *grado médico*, es decir, deben contar con aprobación para usarse en una aplicación médica dada. Todos los ingredientes presentes en un biomaterial de grado médico deben ser inocuos durante toda la vida de la aplicación. Los polímeros son biomateriales importantes, pero casi todos los materiales poliméricos comerciales contienen contaminantes como monómeros que no reaccionaron, rastros del catalizador empleado para efectuar la polimerización, rellenos o plastificantes, y antioxidantes u otros estabilizadores. Las pequeñas cantidades de materiales ajenos presentes en un polímero empleado para envasar leche (Figura 2.11) no representan un peligro en esa aplicación, pero podrían ser peligrosos si ese mismo material plástico se implanta en el cuerpo durante un periodo largo.

### Biomateriales poliméricos

El grado en que el cuerpo acepta el polímero ajeno está determinado por la naturaleza de los grupos atómicos a lo largo de la cadena y las posibilidades de interacción

con las moléculas propias del cuerpo. Nuestro cuerpo se compone en gran medida de biopolímeros como proteínas, polisacáridos (azúcares) y polinucleótidos (ARN, ADN). Aprenderemos más acerca de estas moléculas en el capítulo 25, pero por ahora baste con señalar que los biopolímeros propios del cuerpo tienen estructuras complejas, con grupos polares a lo largo de la cadena polimérica. Las proteínas, por ejemplo, son largas cadenas de aminoácidos que han formado un polímero por condensación. La cadena proteínica tiene la estructura siguiente:



donde los grupos R varían a lo largo de la cadena [ $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , etc.]. La mayoría de las proteínas contiene 20 aminoácidos distintos. En contraste, los polímeros artificiales son más simples, pues se forman por una sola unidad de repetición o quizá dos unidades distintas, como vimos en la sección 12.2. Esta diferencia de complejidad es uno de los motivos por los que el cuerpo identifica a los polímeros sintéticos como cuerpos ajenos. Otro motivo es que podría haber pocos grupos polares, o ninguno, a lo largo de la cadena, que puedan interactuar con el medio acuoso del cuerpo. ∞ (Sección 11.2)

En la sección 12.2 vimos que los polímeros se pueden caracterizar por sus propiedades físicas. Se usan elastómeros como biomateriales en tubos flexibles que cubren los cables de los marcapasos cardiacos implantados, y como catéteres (tubos implantados en el cuerpo para administrar un medicamento o drenar fluidos). Se usan termoplásticos, como polietileno o poliésteres, como membranas en dializadores de la sangre y como sustitutos de vasos sanguíneos. Los plásticos termofijos tienen pocos pero importantes usos. Puesto que son duros, inflexibles y un tanto quebradizos, se les usa con mayor frecuencia en dispositivos dentales o aplicaciones ortopédicas, como los reemplazos de articulaciones. Para obturar una caries, por ejemplo, el dentista podría rellenar bien la cavidad con un material y después iluminar el material con una lámpara de luz ultravioleta. La luz inicia una reacción fotoquímica que forma un polímero termofijo duro con alto grado de entrecruzamientos.

### Ejemplos de aplicaciones de biomateriales

La mejor forma de apreciar los tipos de problemas que se presentan al usar biomateriales es considerar unos cuantos casos específicos.

**Reemplazo y reparación del corazón** El término *cardiovascular* se refiere al corazón, la sangre y los vasos sanguíneos. Desde luego, el corazón es un órgano absolutamente indispensable. Un corazón que falla totalmente podría sustituirse por un órgano donado. Cerca de 60,000 personas sufren insuficiencia cardíaca terminal cada año en Estados Unidos, pero sólo se donan unos 2500 corazones para trasplante. Se han hecho muchos intentos —y se siguen haciendo— por crear un corazón artificial que pueda servir durante un tiempo largo como sustituto del órgano natural. No abundaremos en esos trabajos; sólo señalaremos que los últimos resultados son muy prometedores.

Es común que sólo falle una parte del corazón, digamos la válvula aórtica, y sea preciso reemplazarla. Podría repararse la válvula con tejidos de otro organismo (por ejemplo, una válvula de corazón de cerdo) o con una válvula cardíaca mecánica implantada para sustituir a la enferma. Cada año se efectúan cerca de 250,000 procedimientos de reemplazo de válvulas en todo el mundo. En Estados Unidos, en cerca del 45% de los procedimientos se usa una válvula mecánica. La válvula de uso más común se muestra en la figura 12.19 ►. Este dispositivo tiene dos discos semicirculares que se mueven para permitir que la sangre fluya en la dirección deseada cuando el corazón bombea, y luego se juntan para crear un sello contra el flujo en la otra dirección.

Es vital reducir al mínimo la perturbación de los fluidos cuando la sangre pasa por dispositivos artificiales. Las asperezas en las superficies de los dispositivos causan



▲ **Figura 12.19** Válvula cardíaca de disco bileaflet, conocida como válvula de St. Jude por el centro médico en el que se desarrolló. Las superficies de la válvula están recubiertas con carbono pirrolítico. La válvula se fija a los tejidos circundantes con un anillo de Dacrón™ que se cose. SJM es una marca registrada de St. Jude Medical, Inc.



*hemolisis*: ruptura de los glóbulos rojos. Además, los puntos ásperos pueden servir como sitio de adhesión de bacterias invasoras, que así pueden formar colonias. Por último, las superficies ásperas también promueven la coagulación de la sangre, que forma un trombo o coágulo sanguíneo. Así, aunque tengamos una máquina excelente desde el punto de vista mecánico, la válvula cardíaca podría no ser apropiada como implante a largo plazo. A fin de reducir al mínimo los coágulos, los discos de la válvula deben tener una superficie lisa, químicamente inerte.

Otro reto en el uso de válvulas cardíacas implantadas es la instalación. Como se muestra en la figura 12.19, el anillo retenedor que forma el cuerpo de la válvula está cubierto con una malla de tela. El material preferido es Dacrón™, el nombre registrado por du Pont para la fibra formada a partir de polietilentereftalato (Tabla 12.1). La malla actúa como armazón sobre la cual pueden crecer los tejidos del cuerpo, de modo que la válvula se incorpore a su entorno. El tejido crece entre los filamentos de poliéster, cosa que no hace con muchos otros plásticos. Al parecer, los grupos funcionales oxigenados polares de la cadena del poliéster ofrecen interacciones atractivas que facilitan el crecimiento de tejidos.



▲ **Figura 12.20** Injerto vascular de Dacrón™.

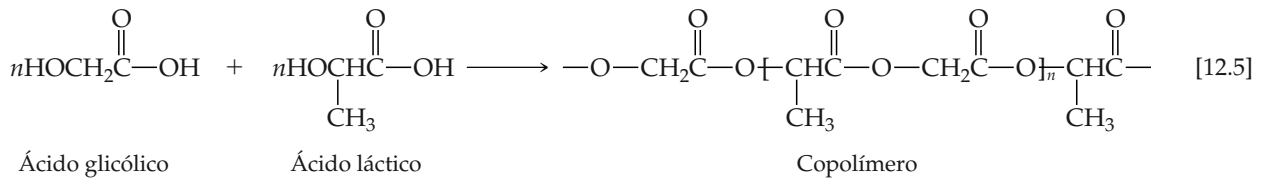
**Injertos vasculares** Un injerto vascular es un reemplazo para un segmento de arteria enferma. En la medida de lo posible, los vasos sanguíneos enfermos se reemplazan por vasos tomados del propio cuerpo del paciente. Si esto no es factible, es preciso usar materiales artificiales. Se usa Dacrón™ en el reemplazo de arterias gruesas cercanas al corazón. Para este fin, se le da una forma tubular tejida aplastada, como se aprecia en la figura 12.20 ◀. El tubo tiene esta forma para que pueda doblarse sin reducir significativamente su área de sección transversal. El injerto debe integrarse a los tejidos circundantes una vez instalado. Por tanto, debe tener una estructura abierta, con poros del orden de  $10\ \mu\text{m}$  de diámetro. Durante el proceso de cicatrización, crecen capilares en el interior del injerto y se forman tejidos nuevos en toda su extensión. Para los injertos vasculares de menor diámetro en las extremidades se usa politetrafluoroetileno  $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-]$ .

Idealmente, la superficie interior del injerto se forraría con el mismo tipo de células que recubren una arteria nativa, pero esto no sucede con los materiales de que se dispone actualmente. Más bien, la sangre reconoce la superficie interna del tubo como ajena. Las plaquetas, que son componentes circulantes de la sangre, son las que normalmente se encargan de sellar heridas en las paredes de los vasos sanguíneos. Lamentablemente, se pegan a las superficies ajenas y causan coagulación de la sangre. La búsqueda de recubrimientos más biocompatibles para los injertos es un área de investigación activa, pero por ahora siempre está presente el riesgo de que se formen coágulos. Otro problema frecuente es el crecimiento excesivo de tejidos en la unión entre el injerto y la arteria nativa. En vista de la posibilidad de que se formen coágulos, los pacientes que han recibido válvulas cardíacas artificiales o injertos vasculares por lo regular necesitan tomar continuamente medicamentos que previenen la coagulación.

**Tejidos artificiales** El tratamiento de pacientes que han perdido extensas áreas de tejido cutáneo —como las víctimas de quemaduras o pacientes con úlceras en la piel— es uno de los problemas más difíciles de la medicina terapéutica. Hoy día, se puede utilizar piel cultivada en el laboratorio en vez de injertos en tales pacientes. Idealmente, el tejido “artificial” se cultivaría a partir de células tomadas del paciente. Cuando esto no es posible, como en el caso de quienes sufren quemaduras, las células de tejido provienen de otra fuente. Si el injerto de piel no se forma con las células propias del paciente, es preciso usar medicamentos que suprimen el sistema natural de defensa inmunitaria del cuerpo, o modificar la nueva línea de células para evitar que el tejido se rechace.

Lo difícil del cultivo de tejidos artificiales radica en lograr que las células se organicen como lo harían en un sistema vivo. El primer paso para alcanzar esta meta es proporcionar a las células un armazón adecuado en el que puedan crecer y que las mantenga en contacto unas con otras para poderse organizar. El armazón deberá ser biocompatible; las células deben adherirse al armazón y diferenciarse (es decir, convertirse en células de un tipo distinto) a medida que el cultivo crece. Además, el armazón debe ser mecánicamente resistente y biodegradable.

Los armazones que mayor éxito han tenido han sido copolímeros de ácido láctico-ácido glicólico. La ecuación 12.5 muestra la formación del copolímero mediante una reacción de condensación:



El copolímero tiene abundantes enlaces polares carbono-oxígeno a lo largo de la cadena, lo que ofrece muchas oportunidades para que haya interacciones de puentes de hidrógeno. Los enlaces éster que se forman en la reacción de condensación son susceptibles de hidrólisis, que no es sino la reacción inversa. Cuando el tejido artificial se instala en el cuerpo, el armazón subyacente de copolímero gradualmente se desintegra por hidrólisis a medida que las células de tejido se desarrollan y se fusionan con los tejidos circundantes. En la figura 12.21 ► se muestra un ejemplo de producto para injertos cutáneos.

**Reemplazos de cadera** Cada año se efectúan más de 750,000 cirugías en las que se reemplazan articulaciones naturales por articulaciones artificiales. Unas 200,000 de esas operaciones son reemplazos totales de la articulación de la cadera. Casi todos esos reemplazos se hacen necesarios por la artritis, una enfermedad debilitante. Los reemplazos de cadera están diseñados para conferir soporte estructural y movimiento de la articulación, y deben ser estables aun sometidos a cargas considerables, tener una resistencia elevada a la fatiga de materiales y a la abrasión, y ser biocompatibles.

La figura 12.22 ► muestra los componentes de un reemplazo moderno típico para la articulación de la cadera. Incluye una esfera metálica, moldeada de una aleación dura, resistente a la corrosión (por lo regular, cobalto-cromo). La esfera perfectamente pulida se une a un vástago de aleación de titanio que se inserta en el fémur, el cual se ha sometido a un corte plano y se ha perforado. Esta parte inferior de la articulación artificial se puede fijar en el fémur con un cemento que forma un polímero termofijo duro y tenaz. O bien, el componente que se inserta en el fémur se puede cubrir con una capa porosa que promueve el crecimiento óseo para integrar el implante al hueso que lo alberga. La desventaja de este último método es que se requieren varias semanas para que haya un crecimiento apreciable del hueso, y durante ese tiempo no se puede aplicar ningún peso a la articulación. Por otro lado, la ventaja respecto al uso de un cemento es que deja intacta una mayor porción del fémur y podría durar más tiempo.

La parte de la pelvis en la que embona la cabeza del fémur se denomina *acetábulo*. En la articulación artificial, este componente consiste en una copa forrada con polietileno de ultraalto peso molecular, muy tenaz (Figura 12.22). Este material está diseñado de modo que mantenga su forma durante mucho tiempo y bajo diversas cargas. La abrasión en la superficie de contacto de la copa y la esfera se debe reducir al mínimo porque cualesquier partículas que se formen por el desgaste pueden estimular una respuesta inflamatoria. En las primeras versiones de la copa se usó Teflón™, pero se vio que no tenía suficiente resistencia a la abrasión.



▲ **Figura 12.21** Piel artificial lista para usarse como injerto cutáneo.



▲ **Figura 12.22** Componentes de un moderno reemplazo de cadera. La esfera metálica está hecha de una aleación resistente a la corrosión. La copa, en la que se inserta la esfera, está forrada con polietileno de alto peso molecular.

## 12.4 Materiales cerámicos

Los productos **cerámicos** son materiales sólidos inorgánicos no metálicos que pueden ser cristalinos o no cristalinos. Los materiales cerámicos no cristalinos incluyen el vidrio y unos cuantos materiales más con estructuras amorfas. Los materiales cerámicos pueden tener una estructura de red covalente, enlaces iónicos o alguna combinación de las dos cosas. ∞ (Sección 11.8, Tabla 11.6) Normalmente, estos materiales son duros y quebradizos, y estables a temperaturas muy altas. Como ejemplos comunes de materiales cerámicos podemos mencionar las ollas de barro, la porcelana, el cemento, las tejas, los tabiques refractarios empleados en hornos y los aislantes de las bujías.

TABLA 12.4 Propiedades de algunos materiales cerámicos y no cerámicos selectos

Material	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza (Mohs) <sup>a</sup>	Módulo de elasticidad <sup>b</sup>	Coefficiente de expansión térmica <sup>c</sup>
Alúmina, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3.8	9	34	8.1
Carburo de silicio, SiC	2800	3.2	9	65	4.3
Circonia, ZrO <sub>2</sub>	2660	5.6	8	24	6.6
Berilia, BeO	2550	3.0	9	40	10.4
Acero dulce	1370	7.9	5	17	15
Aluminio	660	2.7	3	7	24


<sup>a</sup> La escala Mohs es una escala logarítmica basada en la capacidad relativa de un material para rayar otro material más blando. Se asigna el valor de 10 al diamante, el material más duro.

<sup>b</sup> Una medida de la rigidez de un material cuando se le somete a una carga (MPa × 10<sup>4</sup>). Cuanto mayor es el número, más rígido es el material.

<sup>c</sup> En unidades de (K<sup>-1</sup> × 10<sup>-6</sup>). Cuanto mayor es el número, mayor es el cambio de tamaño al calentarse o enfriarse.



▲ **Figura 12.23** Diversas piezas cerámicas hechas con nitruro de silicio, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Estos componentes cerámicos pueden reemplazar a piezas metálicas en motores o utilizarse en otras aplicaciones que impliquen altas temperaturas y mucho desgaste. (Utilizado con autorización de Kyocera Industrial Ceramics Corporation.)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Carburo de silicio  
(Silicon Carbide)

Los materiales cerámicos adoptan diversas formas químicas que incluyen *silicatos* (sílice, SiO<sub>2</sub>, con óxidos metálicos), *óxidos* (oxígeno y metales), *carburos* (carbono y metales), *nitruros* (nitrógeno y metales) y *aluminatos* (alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con óxidos metálicos). Aunque la mayoría de los materiales cerámicos contiene iones metálicos, hay excepciones. En la tabla 12.4 ▲ se dan unos cuantos materiales cerámicos y se contrastan sus propiedades con las de dos metales comunes.

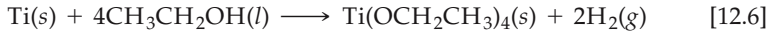
Los materiales cerámicos son muy resistentes al calor, la corrosión y el desgaste, no se deforman fácilmente cuando se someten a esfuerzos y son menos densos que los metales empleados en aplicaciones de alta temperatura. Algunos materiales cerámicos que se usan en aviones, proyectiles y vehículos espaciales pesan sólo el 40% de lo que pesarían los componentes metálicos a los que sustituyen (Figura 12.23 ◀). A pesar de tantas ventajas, el empleo de productos cerámicos como materiales de ingeniería ha estado limitado por su naturaleza extremadamente quebradiza. En tanto que un componente metálico podría abollarse si se le golpea, una pieza cerámica por lo regular se hace pedazos porque los enlaces impiden que los átomos se deslicen unos sobre otros. Además, es difícil fabricar componentes cerámicos sin defectos. Efectivamente, los elevados costos de fabricación y la incierta confiabilidad de los componentes son barreras que deberán vencerse antes de que los materiales cerámicos se utilicen más ampliamente para sustituir a los metales y a otros materiales estructurales. Es por ello que la atención en años recientes se ha enfocado en el procesamiento de los materiales cerámicos, así como en la formación de materiales cerámicos compuestos y el desarrollo de recubrimientos cerámicos delgados sobre materiales convencionales.

### Procesamiento de materiales cerámicos

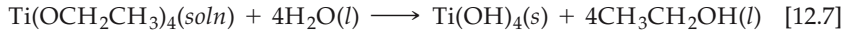
Las piezas cerámicas con frecuencia desarrollan durante el procesamiento microgrietas aleatorias y huecos (espacios vacíos) imposibles de detectar. Estos defectos son más vulnerables a los esfuerzos que el resto del material; por ello, suelen ser el origen de grietas y fracturas. Para “endurecer” un material cerámico —es decir, aumentar su resistencia a las fracturas— los científicos a menudo producen partículas uniformes muy puras del material cerámico que tienen menos de un  $\mu\text{m}$  (10<sup>-6</sup> m) de diámetro. A continuación, estas partículas se *sinterizan* (se calientan a altas temperaturas a presión de modo que las partículas individuales se peguen) para formar el objeto deseado.

El **proceso sol-gel** es un método importante para formar partículas extremadamente finas de tamaño uniforme. Un procedimiento sol-gel típico parte de un alcóxido metálico. Los alcóxidos contienen grupos orgánicos unidos a un átomo metálico

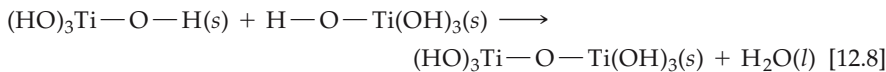
a través de átomos de oxígeno. Estos compuestos se producen cuando el metal reacciona con un alcohol, que es un compuesto orgánico que contiene un grupo OH unido a un carbono. Para ilustrar este proceso, usaremos titanio como el metal y etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , como el alcohol:



El alcóxido producido,  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ , se disuelve en un disolvente alcohólico apropiado. Luego se agrega agua, la cual reacciona con el alcóxido para formar grupos  $\text{Ti}-\text{OH}$  y regenerar el etanol:



Se utiliza la reacción con etanol, pese a que el etanol simplemente se regenera, porque la reacción directa de  $\text{Ti}(s)$  con  $\text{H}_2\text{O}(l)$  da lugar a una mezcla compleja de óxidos e hidróxidos de titanio. La formación intermedia de  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(s)$  asegura que se formará una suspensión uniforme de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . En este punto, el  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  está presente como un *sol*: una suspensión de partículas extremadamente pequeñas. La acidez o basicidad del sol se ajusta de modo que se elimine agua en dos de los enlaces  $\text{Ti}-\text{OH}$ :



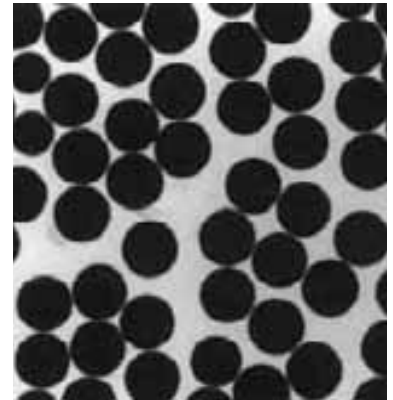
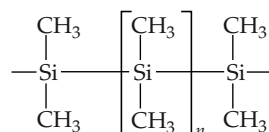
Éste es otro ejemplo de reacción de condensación.  $\infty$  (Sección 12.2) También hay condensación en algunos de los otros grupos OH unidos al átomo central de titanio, con lo que se produce una red tridimensional. El material resultante, llamado *gel*, es una suspensión de partículas extremadamente pequeñas con la consistencia de gelatina. Si este material se calienta cuidadosamente a  $200^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ , se elimina todo el líquido y el gel se convierte en un polvo de óxido metálico finamente dividido, con partículas en el intervalo de diámetros de  $0.003$  a  $0.1 \mu\text{m}$ . La figura 12.24  $\blacktriangleright$  muestra partículas de  $\text{SiO}_2$  preparadas con formas esféricas notablemente uniformes mediante un proceso de precipitación similar al proceso sol-gel.

Para moldear un objeto cerámico con una forma tridimensional compleja, el polvo cerámico finamente dividido, tal vez mezclado con otros polvos, se compacta a presión y luego se sinteriza a alta temperatura. Las temperaturas requeridas son de cerca de  $1650^\circ\text{C}$  para la alúmina,  $1700^\circ\text{C}$  para el óxido de circonio y  $2050^\circ\text{C}$  para el carburo de silicio. Durante la sinterización, las partículas cerámicas se juntan sin fundirse realmente (compárense las temperaturas de sinterización con los puntos de fusión que se dan en la tabla 12.4).

### Materiales cerámicos compuestos

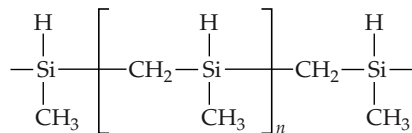
Los objetos cerámicos son mucho más fuertes cuando se forman a partir de una mezcla compleja de dos o más materiales. Semejantes mezclas se denominan materiales compuestos o *composites*. Los materiales compuestos más eficaces se forman por la adición de *fibras cerámicas* a un material cerámico. Así, el material compuesto consiste en una matriz cerámica que contiene fibras embebidas de un material cerámico, que podría o no tener la misma composición química que la matriz. Por definición, una fibra tiene una longitud de por lo menos 100 veces su diámetro. Las fibras suelen tener una resistencia elevada cuando se someten a cargas aplicadas a lo largo de su eje longitudinal. Si las fibras están embebidas en una matriz, la fortalecen porque resisten deformaciones que ejercen un esfuerzo sobre la fibra a lo largo de su eje longitudinal.

La formación de fibras cerámicas se ilustra con el caso del carburo de silicio,  $\text{SiC}$ , o carborúndum. El primer paso de la producción de fibras de  $\text{SiC}$  es la síntesis de un polímero, polidimetilsilano:



$\blacktriangle$  **Figura 12.24** Esferas de tamaño uniforme de silice amorfa,  $\text{SiO}_2$ , formadas por precipitación a partir de una disolución en metanol de  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  por adición de agua y amoníaco. El diámetro medio es de  $550 \text{ nm}$ .

Si este polímero se calienta a cerca de 400°C, se convierte en un material que tiene átomos de carbono y silicio alternantes a lo largo de la cadena:



Las fibras formadas a partir de este polímero se calientan entonces lentamente a cerca de 1200°C en una atmósfera de nitrógeno para expulsar todo el hidrógeno y todos los átomos de carbono excepto los que enlazan directamente los átomos de silicio. El producto final es un material cerámico con composición SiC, en forma de fibras cuyo diámetro varía entre 10 y 15 μm. Mediante procedimientos similares, partiendo de un polímero orgánico apropiado, es posible fabricar fibras cerámicas con otras composiciones, como el nitruro de boro, BN. Si las fibras cerámicas se agregan a un material cerámico procesado como se explicó antes, el producto resultante tiene una resistencia mucho más alta a las fallas catastróficas por agrietamiento.

### Aplicaciones de los materiales cerámicos

Los productos cerámicos, sobre todo los nuevos “composites” cerámicos, se utilizan ampliamente en la industria de las herramientas para cortar. Por ejemplo, la alúmina reforzada con fibras extremadamente finas de carburo de silicio se usa para cortar y maquinarse hierro colado y aleaciones más duras a base de níquel. También se utilizan materiales cerámicos en las ruedas de amolar y otros abrasivos a causa de su excepcional dureza (Tabla 12.4). El carburo de silicio es el abrasivo más ampliamente utilizado.

Los materiales cerámicos desempeñan un papel importante en la industria electrónica. Los circuitos integrados semiconductores generalmente se montan en un sustrato de cerámica, por lo regular alúmina. Algunos materiales cerámicos, notablemente el cuarzo (SiO<sub>2</sub> cristalino), son *piezoeléctricos*, lo que significa que generan un potencial eléctrico cuando se les somete a un esfuerzo mecánico. Esta propiedad hace posible el empleo de materiales piezoeléctricos para controlar las frecuencias en los circuitos electrónicos, como en los relojes de cuarzo y los generadores ultrasónicos.

Se usan materiales cerámicos para fabricar placas cerámicas que cubren las superficies de los transbordadores espaciales, a fin de protegerlas contra el sobrecalentamiento durante el reingreso en la atmósfera terrestre (Figura 12.25 ◀). Las placas se fabrican con fibras de sílice cortas de alta pureza reforzadas con fibras de borosilicato de aluminio. El material se moldea en bloques, se sinteriza a más de 1300°C y luego se corta en placas. Las placas tienen una densidad de apenas 0.2 g/cm<sup>3</sup>, pero pueden mantener la piel de aluminio del transbordador por debajo de los 180°C cuando la temperatura superficial es de hasta 1250°C.



▲ **Figura 12.25** Un trabajador aplica placas cerámicas para aislamiento térmico al cuerpo de un transbordador espacial.

## 12.5 Superconductividad

En 1911, el físico holandés H. Kamerlingh Onnes descubrió que cuando el mercurio se enfría por debajo de 4.2 K deja de oponer resistencia al flujo de una corriente eléctrica. Posteriormente, los científicos han comprobado que muchas sustancias exhiben este flujo “sin fricción” de electrones. Tal propiedad se denomina ahora **superconductividad**. Las sustancias que exhiben superconductividad sólo lo hacen cuando se les enfría por debajo de una temperatura dada, llamada **temperatura de transición superconductora**,  $T_c$ . Los valores observados de  $T_c$  suelen ser muy bajos. En la tabla 12.5 ▶ se presentan varios descubrimientos importantes de materiales superconductores. Algunos son notables por su valor relativamente alto de  $T_c$ ; otros, por el mero hecho de que un material con esa composición pueda ser superconductor.

**TABLA 12.5** Materiales superconductores: fechas de descubrimiento y temperaturas de transición

Sustancia	Fecha de descubrimiento	$T_c$ (K)
Hg	1911	4.0
Nb <sub>3</sub> Sn	1954	18.0
SrTiO <sub>3</sub>	1966	0.3
Nb <sub>3</sub> Ge	1973	22.3
BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	1975	13.0
La(Ba) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	1986	35.0
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1987	95.0
BiSrCaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	1988	100.0
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1988	125.0
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+x</sub>	1993	133.0
Cs <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	1995	40
MgB <sub>2</sub>	2001	39

La superconductividad tiene un potencial económico enorme. Si las líneas que abastecen electricidad o los conductores de diversos dispositivos eléctricos pudieran conducir la corriente sin resistencia, se podrían ahorrar grandes cantidades de energía. También, se podrían construir muchos dispositivos que ahora no son factibles, como *chips* de computadora más pequeños y rápidos. Además, los materiales superconductores exhiben una propiedad, llamada *efecto Meissner* (Figura 12.26 ►), por la cual excluyen todos los campos magnéticos de su volumen. Esto podría hacer posible la construcción de trenes de alta velocidad con levitación magnética. Sin embargo, dado que la superconductividad sólo aparece en la mayoría de los materiales a temperaturas muy bajas, las aplicaciones del fenómeno han sido pocas hasta la fecha. Un uso importante es en los embobinados de los grandes imanes que crean los campos requeridos en los instrumentos para obtener imágenes por resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés) que se usan en diagnósticos médicos (Figura 12.27 ►). Los embobinados, que suelen estar hechos de Nb<sub>3</sub>Sn, se deben enfriar con helio líquido, que ebulle a cerca de 4 K. El costo del helio líquido es un factor importante del costo de usar MRI.

### Óxidos cerámicos superconductores

Antes de los años ochenta, el valor más alto que se había observado para  $T_c$  era cercano a 23 K, para un compuesto de niobio y germanio (Tabla 12.5). Sin embargo, en 1986, J. G. Bednorz y K. A. Müller, trabajando en los laboratorios de investigación de IBM en Zürich, Suiza, descubrieron superconductividad por arriba de 30 K en un óxido cerámico que contenía lantano, bario y cobre. Este material representa el primer **material cerámico superconductor**. El descubrimiento, por el cual Bednorz y Müller recibieron el Premio Nobel en 1987, desató una ola de investigaciones en todo el mundo. Antes de expirar el año de 1986, los científicos habían verificado la aparición de superconductividad a 95 K en un óxido de itrio-bario-cobre, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Hasta la fecha, la temperatura más alta a la que se ha observado la aparición de resistencia cero a una presión de 1 atm es de 133 K, en otro óxido de cobre complejo, HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+x</sub>, donde  $x$  representa un pequeño exceso de oxígeno.

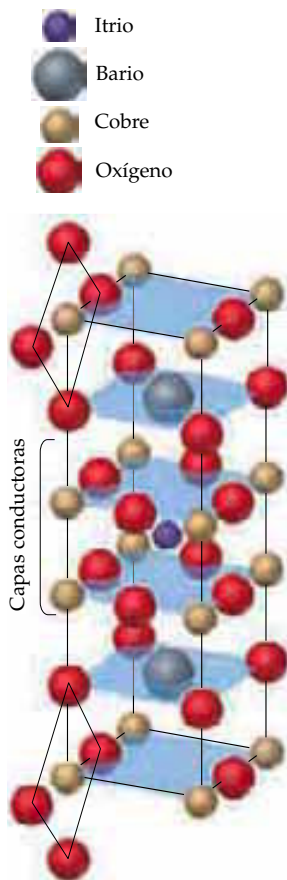
El descubrimiento de la llamada **superconductividad a alta temperatura** ( $T_c$  alta) tiene gran importancia. Muchas aplicaciones de la superconductividad sólo serán posibles si se desarrollan superconductores prácticos a temperatura elevada, ya que el costo de mantener temperaturas extremadamente bajas es excesivo. El único refrigerante seguro y abundante para enfriar a temperaturas por debajo de 77 K es el helio líquido, que cuesta alrededor de 2.50 dólares por litro. Sin embargo, en el caso de



▲ **Figura 12.26** Un pequeño imán permanente es levitado por su interacción con un superconductor cerámico que se enfría hasta la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K. El imán flota en el espacio porque el semiconductor excluye las líneas del campo magnético, propiedad conocida como efecto Meissner.



▲ **Figura 12.27** Instrumento para obtener imágenes por resonancia magnética (MRI) que se usan en diagnósticos médicos. El campo magnético que el procedimiento requiere se genera por el flujo de corriente en alambres superconductores, que deben mantenerse abajo de su temperatura de transición superconductor,  $T_c$ , de 18 K. Esto requiere He líquido como refrigerante.



▲ **Figura 12.28** Celda unitaria de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . También se muestran unos cuantos átomos de oxígeno que quedan fuera de la celda unitaria a fin de ilustrar la disposición de los átomos de oxígeno alrededor de cada átomo de cobre. La celda unitaria está definida por las líneas que describen una caja rectangular.



Ejercicios con el CD-ROM  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   
 $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)$

materiales que sufren la transición a superconductores a temperaturas por arriba de 77 K se puede emplear nitrógeno líquido, que cuesta sólo alrededor de \$0.05 por litro. Como alternativa, podría ser factible usar enfriamiento mecánico en algunas aplicaciones. Uno de los superconductores cerámicos más estudiados es el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , cuya estructura se muestra en la figura 12.28 ◀. La celda unitaria está definida por las líneas; también se muestran unos cuantos átomos de oxígeno que quedan fuera de la celda unitaria a fin de ilustrar la disposición de los oxígenos alrededor de cada átomo de cobre. Los extensos esfuerzos por modificar éste y otros semiconductores de óxido de cobre relacionados, mediante la introducción de otros átomos, llamados dopantes, en diversas posiciones atómicas, indica que la conductividad y la superconductividad se dan en los planos cobre-oxígeno. A temperaturas mayores que la  $T_c$ , la conductividad eléctrica paralela a los planos cobre-oxígeno es  $10^4$  veces mayor que en la dirección perpendicular. Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  tienen una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^9$  con un solo electrón en el orbital  $3d_{x^2-y^2}$ . Aunque todavía no se conoce bien el mecanismo de la conducción y la superconducción, se cree que el hecho de que los lóbulos del orbital  $3d_{x^2-y^2}$  apunten hacia los iones  $\text{O}^{2-}$  vecinos es importante.

Los nuevos materiales cerámicos superconductores tienen un potencial inmenso, pero se requiere una gran cantidad de investigaciones para poder utilizarlos en aplicaciones prácticas. En la actualidad es difícil moldear los materiales cerámicos, que son quebradizos, para obtener formas útiles como cintas o alambres a gran escala. Además, las densidades de corriente (la corriente que puede ser transportada por un alambre con cierta área transversal) asequibles todavía no alcanzan el nivel requerido para muchas aplicaciones. Un problema relacionado es la tendencia de los materiales cerámicos a interactuar con su entorno, sobre todo con agua y dióxido de carbono. Por ejemplo, la reacción de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  con el agua atmosférica libera  $\text{O}_2$  y forma  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCu}_3\text{O}_5$  y  $\text{CuO}$ . La alta reactividad de estos materiales obliga a protegerlos contra una exposición prolongada a la atmósfera. Pese a estas limitaciones, los materiales superconductores de alta temperatura ya se usan en unas cuantas aplicaciones. (Véase el recuadro “La química en acción”).

## Nuevos superconductores

Todavía no se sabe a ciencia cierta qué hace que un material dado sea superconductor. La superconductividad en metales y aleaciones metálicas, como  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , se explica satisfactoriamente con la teoría BCS, así llamada por sus inventores, John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer. No obstante, después de años de investigación, sigue sin haber una teoría satisfactoria de la superconductividad en materiales cerámicos. En vista de la posibilidad de encontrar superconductividad en muchos tipos distintos de materiales, se han dedicado numerosas investigaciones empíricas a la búsqueda de nuevas clases de superconductores. Como se indica en la tabla 12.5, recién se descubrió que  $\text{C}_{60}$  (véase el recuadro “Una perspectiva más detallada” de la página 439), después de reaccionar con un metal alcalino para convertirse en un material conductor de la electricidad, presenta una transición a superconducción a temperaturas de hasta 40 K. En fechas aún más recientes, se descubrió que el sencillo compuesto binario diboruro de magnesio,  $\text{MgB}_2$ , se vuelve superconductor a 39 K. Este resultado es muy sorprendente y podría tener gran importancia. El  $\text{MgB}_2$ , que conduce la electricidad de forma parecida a como hace el grafito, es un material de costo relativamente bajo. Otros compuestos de la misma familia podrían tener transiciones a superconducción incluso más altas. El campo de la superconductividad promete mucho, pero los científicos calculan que deberán pasar varios años antes de que los nuevos descubrimientos se traduzcan en aplicaciones prácticas importantes. No obstante, con el tiempo, esta nueva clase de materiales cerámicos seguramente se convertirá en parte de nuestra vida cotidiana.



## La química en acción Alcance de las torres para telefonía celular

Cada vez más torres para telefonía celular salpican el paisaje tanto rural como urbano (Figura 12.29 ▼); no obstante, puede ser difícil mantener el contacto con una torre durante una conversación telefónica. El teléfono celular se comunica con el sistema recibiendo una señal del transmisor de la torre y transmitiéndole señales a su vez. Aunque el transmisor de la torre puede ser muy potente, el del teléfono celular tiene potencia muy limitada. Al aumentar la distancia a la torre, o al interponerse estructuras que interfieren, la señal telefónica se vuelve tan débil que no puede distinguirse del ruido electrónico general.

Los amplificadores del receptor de la torre cuentan con filtros electrónicos que distinguen entre la señal que se desea recibir y otras señales electrónicas. Cuanto más preciso sea el filtro, mejor distinguirá entre un canal y otro, y con mayor claridad podrá detectar la señal deseada. Es posible fabricar filtros con un óxido superconductor de alta temperatura que, enfriados por debajo de  $T_c$ , filtren con mu-

cha mayor precisión que los dispositivos convencionales. Si se incorporan tales filtros a los receptores de las torres para telefonía celular, el alcance de las torres puede ampliarse hasta el doble, lo cual ahorra costos de construcción y hace más confiable la comunicación.

Ya se está instalando tecnología superconductor en cajas del tamaño de una computadora personal dentro de las estaciones base de telefonía celular (el pequeño edificio al pie de la torre). Los filtros se hacen con un óxido cerámico, por lo regular  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  o  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . El enfriamiento requerido se logra con un dispositivo mecánico que consiste básicamente en una pequeña unidad de refrigeración capaz de enfriar al filtro por debajo de su  $T_c$  (Figura 12.30 ▼).



◀ **Figura 12.29** Torre para comunicaciones inalámbricas.



▲ **Figura 12.30** Vista de un amplificador que emplea un filtro superconductor para recibir las señales de teléfonos celulares. El objeto cilíndrico de la izquierda es el refrigerador criogénico que mantiene al filtro a una temperatura por debajo de sus valores de  $T_c$ .

## 12.6 Películas delgadas

Las películas delgadas se utilizaron inicialmente con fines decorativos. En el siglo XVII, los artistas aprendieron a pintar un patrón en un objeto cerámico con una disolución de una sal de plata y calentar después el objeto para causar la descomposición de la sal y dejar una película delgada de plata metálica. Hoy día, las películas delgadas se utilizan con fines de decoración o de protección: para formar conductores, resistores y otros tipos de películas en circuitos microelectrónicos; para formar dispositivos fotovoltaicos que convierten energía solar en electricidad; y para muchas otras aplicaciones (Figura 12.31 ►). Las películas delgadas pueden hacerse con cualquier tipo de material, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas.

El término **película delgada** no tiene una definición precisa; en general, se refiere a películas cuyo espesor va de  $0.1 \mu\text{m}$  hasta unos  $300 \mu\text{m}$ , y normalmente no se aplica a recubrimientos como pinturas o barnices, que suelen ser mucho más gruesos. Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes: (a) debe ser químicamente estable en el entorno en el que se usará; (b) debe adherirse bien a la superficie que cubre (el *sustrato*); (c) debe tener un espesor uniforme; (d) debe ser químicamente puro o tener una composición química controlada; y (e) debe tener una baja densidad de imperfecciones. Además de estas características generales, podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, la película podría tener que ser aislante o semiconductor, o poseer propiedades ópticas o magnéticas especiales.



▲ **Figura 12.31** Los paneles de vidrio que forman las paredes exteriores de este edificio tienen una delgada película metálica que refleja una fracción considerable de la luz exterior. El vidrio reflejante ofrece privacidad, reduce el deslumbramiento interior y reduce la carga de enfriamiento del edificio cuando hace calor.



Una película delgada se debe adherir al sustrato subyacente para poder ser útil. Dado que la película es inherentemente frágil, depende del sustrato para su apoyo estructural. Tal apoyo sólo se logra si la película está unida al sustrato por fuerzas intensas. Las fuerzas de unión pueden ser químicas; es decir, una reacción química en la superficie puede conectar la película con el material subyacente. Por ejemplo, cuando un óxido metálico se deposita en vidrio, las redes de óxido del óxido metálico y del vidrio se combinan en la interfaz para formar una zona delgada de composición intermedia. En estos casos las energías de enlace entre la película y el sustrato tienen una magnitud del mismo orden que la de los enlaces químicos, es decir, de 250 a 400 kJ/mol. En algunos casos, empero, la unión entre la película y el sustrato se basa únicamente en fuerzas intermoleculares de van der Waals y electrostáticas, como podría darse cuando una película de un polímero orgánico se deposita en una superficie metálica. Las energías que unen la película al sustrato en tales casos podrían ser sólo del orden de 50 a 100 kJ/mol, así que las películas no son tan robustas.

### Usos de las películas delgadas



▲ **Figura 12.32** Los lentes de estos binoculares están recubiertos con una película delgada cerámica que reduce los reflejos y protege el vidrio, más blando, contra rayones.

Las películas delgadas se usan en microelectrónica como conductores, resistores y condensadores. También se usan ampliamente como recubrimientos ópticos en lentes (Figura 12.32 ◀) para reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie de la lente y para proteger la lente. Las películas delgadas metálicas se han utilizado desde hace mucho como recubrimientos protectores de metales; por lo regular, se depositan a partir de soluciones empleando corrientes eléctricas, como en el chapeado con plata y el “cromado”. (Aplazaremos la explicación de los métodos electroquímicos para formar películas hasta el capítulo 20.) Las superficies de herramientas metálicas se cubren con películas delgadas cerámicas para aumentar su dureza. Aunque el consumidor no se da cuenta de ello, casi todas las botellas de vidrio que compra están recubiertas con una o más películas delgadas. Las películas se aplican al vidrio con objeto de reducir las rayaduras y la abrasión y aumentar la lubricidad, es decir, la facilidad con que las botellas pueden deslizarse unas contra otras. La película delgada más común es de óxido de estaño (IV),  $\text{SnO}_2$ .

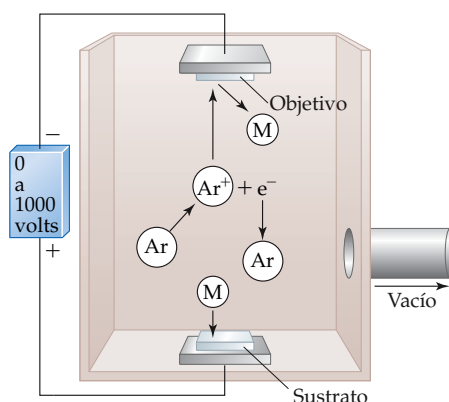
### Formación de películas delgadas

Las películas delgadas se forman por diversas técnicas, que incluyen depositación al vacío, depositación electrónica y depositación de vapor químico.

La **depositación al vacío** se usa para formar películas delgadas de sustancias que se pueden vaporizar o evaporar sin destruir su identidad química. Tales sustancias incluyen metales, aleaciones metálicas y compuestos orgánicos simples como óxidos, sulfuros, fluoruros y cloruros. Por ejemplo, las lentes ópticas se recubren con materiales inorgánicos como  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . El material que se depositará como película se calienta —ya sea eléctricamente o por bombardeo de electrones— en una cámara de alto vacío con una presión de  $10^{-5}$  torr o menos. Las moléculas vaporizadas siguen una trayectoria recta hasta el punto de depositación. Para obtener una película de espesor uniforme, todas las partes de la superficie por recubrir deben ser igualmente accesibles a la fase de vapor a partir de la cual se deposita el material de la película delgada. En ocasiones, esta uniformidad se logra girando la pieza por recubrir.

La **depositación electrónica** implica el empleo de un alto voltaje para eliminar material de una fuente, u objetivo. Los átomos desprendidos del objetivo viajan a través del gas ionizado dentro de la cámara y se depositan en el sustrato. La superficie del objetivo es el electrodo negativo, o cátodo, del circuito; el sustrato puede estar conectado al electrodo positivo, o ánodo. El proceso se muestra en la figura 12.33 ▶. La cámara contiene un gas inerte como argón que se ioniza en el campo de alto voltaje. Los iones, cargados positivamente, se aceleran hacia la superficie del objetivo y chocan contra ella con suficiente energía como para desprender átomos del material del objetivo. Muchos de estos átomos se aceleran hacia la superficie del sustrato y, al chocar con ella, forman una película delgada.

Los átomos desprendidos tienen mucha energía. Los primeros átomos que chocan con la superficie podrían penetrar varias capas atómicas en el sustrato, lo que ayuda

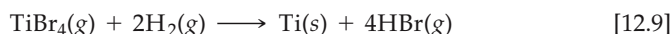


◀ **Figura 12.33** Ilustración esquemática de un aparato de deposición electrónica. El alto voltaje aplicado al gas produce la ionización de los átomos de Ar. Los iones  $\text{Ar}^+$  se aceleran hacia el objetivo, que tiene carga negativa. Al chocar, los iones desprenden átomos de M de la superficie. Los átomos de M viajan en todas direcciones con energía cinética elevada; algunos de ellos chocan con el sustrato y forman un recubrimiento.

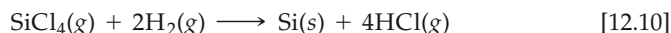
a asegurar una buena adhesión de la capa de película delgada al sustrato. Una ventaja adicional de la deposición electrónica es que es posible cambiar el material del objetivo del que se obtienen los átomos desprendidos sin perturbar el sistema, a fin de formar películas delgadas de múltiples capas.

La deposición electrónica se utiliza ampliamente para formar películas delgadas de elementos como silicio, titanio, niobio, tungsteno, aluminio, oro y plata. También se emplea para formar películas delgadas de materiales refractarios como carburos, boruros y nitruros en las superficies de herramientas metálicas, para formar películas lubricantes suaves como las de disulfuro de molibdeno, y para aplicar recubrimientos ahorradores de energía a vidrio arquitectónico (Figura 12.31).

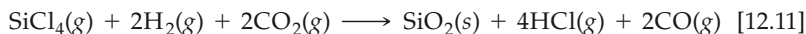
En la **deposición de vapor químico**, la superficie se recubre con un compuesto químico volátil y estable a una temperatura por debajo del punto de fusión de la superficie. Entonces, el compuesto sufre algún tipo de reacción química para formar un recubrimiento adherente estable. Por ejemplo, se evapora tetrabromuro de titanio y el  $\text{TiBr}_4$  gaseoso se mezcla con hidrógeno. A continuación, se hace pasar la mezcla sobre una superficie calentada a cerca de  $1300^\circ\text{C}$ . El sustrato caliente suele ser un material cerámico como sílice o alúmina. El halogenuro metálico reacciona con el hidrógeno para formar un recubrimiento de titanio metálico:



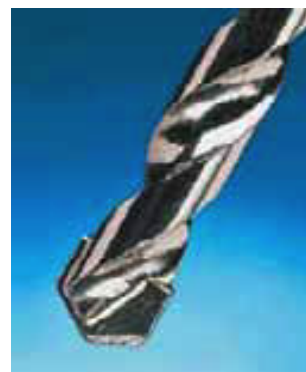
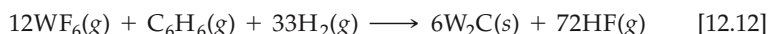
De forma similar, es posible formar películas de silicio por descomposición de  $\text{SiCl}_4$  en presencia de  $\text{H}_2$  a una temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ :



Las películas de sílice,  $\text{SiO}_2$ , se forman por descomposición de  $\text{SiCl}_4$  en presencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  a  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ :



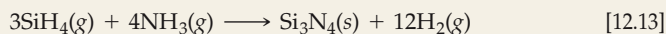
Se pueden formar películas de carburo de ditungsteno,  $\text{W}_2\text{C}$ , (Figura 12.34 ▶) por la descomposición de  $\text{WF}_6$  en presencia de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) e hidrógeno gaseoso.



▲ **Figura 12.34** La punta de esta broca para mampostería se recubrió con una película delgada de carburo de tungsteno para impartir dureza y resistencia al desgaste.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 12: Síntesis de conceptos

Es posible formar películas de nitruro de silicio,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , descomponiendo silano ( $\text{SiH}_4$ ) en presencia de amoníaco, a  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , como se muestra en la ecuación 12.13:



(a) ¿Qué tipo de sustancia es el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ? ¿Qué propiedades características cabría esperar que tenga? ¿Qué tipo de enlaces? (b) Se propone sustituir el amoníaco de la ecuación 12.13 por dinitrógeno ( $\text{N}_2$ ) porque el hidrógeno del amoníaco simplemente se desprende. Escriba una ecuación.

ción balanceada para la reacción de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a partir de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2$ . (c) ¿Cree que sea buena idea sustituir el  $\text{NH}_3$  por  $\text{N}_2$ ? Explique.

**Solución** (a) El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es un material cerámico. Podemos verlo como análogo del carburo de silicio, un sólido muy duro de red covalente (Sección 11.8). Deberá tener punto de fusión y punto de ebullición elevados y ser muy duro (Tabla 12.4). Puesto que tanto el Si como el N son no metales, los enlaces entre ellos deberán ser covalentes polares. (b)  $3\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2(\text{g})$ . (c) No sería buena idea tratar de sustituir el  $\text{NH}_3$  por  $\text{N}_2$ . Dado que el triple enlace entre los átomos de nitrógeno del  $\text{N}_2$  es muy fuerte  $\infty$  (Secciones 8.9 y 9.8), es poco probable que el enlace  $\text{N}_2$  sea reactivo en las condiciones de reacción a las que se sometería el  $\text{SiH}_4$ .

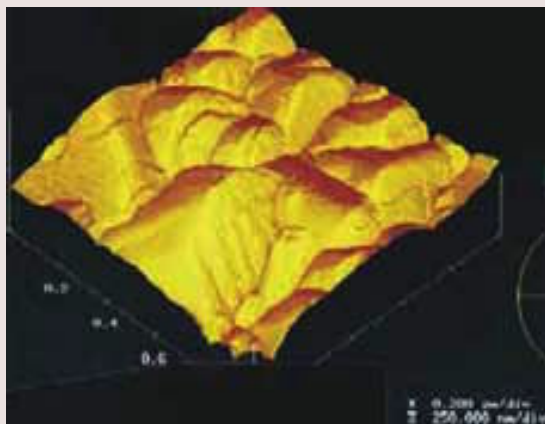


## La química en acción Recubrimientos de diamante

Además de ser una de las sustancias más duras que se conocen, el diamante también es muy resistente a la corrosión y tiene una estabilidad excepcional a alta temperatura. Actualmente se utilizan ampliamente diamantes comerciales para reforzar las herramientas de corte y afilado. Estos diamantes se incrustan en las herramientas y no forman parte íntima y uniforme del material.

Los científicos han desarrollado a últimas fechas procedimientos para aplicar una capa ultradelgada de diamante policristalino a muchos materiales. Estas películas delgadas imparten la dureza y la durabilidad del diamante a diversos materiales, como vidrio, papel, plástico, metales y dispositivos semiconductores. Imagine un vidrio a prueba de rayones; herramientas de corte que prácticamente nunca necesitan afilarse; superficies químicamente resistentes; sensores de temperatura que operan a altas temperaturas en entornos agresivos. Dado que el diamante es compatible con los tejidos biológicos, puede usarse para recubrir materiales prostéticos y biosensores. Depositadas en silicio, las películas delgadas de diamante policristalino pueden servir como sensores de alta temperatura y utilizarse en dispositivos electrónicos como pantallas planas (Figura 12.35 ▶). En algunas de estas aplicaciones, la película debe contaminarse durante la deposición con otro elemento, como el boro, a fin de crear un semiconductor.

Un procedimiento para generar películas de diamante implica exponer una mezcla de metano gaseoso,  $\text{CH}_4$ , e hidrógeno gaseoso,  $\text{H}_2$ , a radiación de microondas intensa en presencia del objeto por recubrir. Por lo regular, la presión total del gas es del orden de 50 torr, y el  $\text{H}_2$  está presente en una proporción mucho mayor. En las



▲ **Figura 12.35** Imagen por microscopio de fuerza atómica de películas delgadas de diamante depositadas en silicio. La imagen mide aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  por lado en el plano de las películas. Es evidente la naturaleza policristalina de la película. La aspereza superficial media (distancia media entre picos y valles) es del orden de 30 nm.

condiciones apropiadas, el  $\text{CH}_4$  se descompone y deposita una película delgada de diamante. El  $\text{H}_2$  se disocia en hidrógeno atómico, que reacciona más rápidamente con el grafito que con el diamante, lo que elimina eficazmente el grafito de la película en crecimiento.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 12.1** En este capítulo consideramos cinco clases de materiales: cristales líquidos, polímeros, biomateriales, productos cerámicos y películas delgadas. Un **cristal líquido** es una sustancia que exhibe una o más fases ordenadas a una temperatura por encima del punto de fusión del sólido. En una **fase líquido-cristalina nemática**, las moléculas están alineadas en una dirección común, pero los extremos de las moléculas no están alineados. En una **fase líquido-cristalina esméctica**, los extremos de las moléculas están alineados, de modo que las moléculas forman láminas. Las fases líquido-cristalinas nemáticas y esmécticas generalmente se componen de moléculas con formas alargadas, relativamente rígidas, con grupos polares a lo largo de las moléculas que ayudan a mantener la alineación relativa gracias a interacciones dipolo-dipolo. La **fase líquido-cristalina**

**colestérica** se compone de moléculas que se alinean como en las fases líquido-cristalinas nemáticas, pero con cada molécula torcida respecto a sus vecinas para formar una estructura helicoidal.

**Sección 12.2** Los **polímeros** son moléculas con alta masa molecular que se forman uniendo grandes cantidades de moléculas más pequeñas, llamadas **monómeros**. En una reacción de **polimerización por adición**, las moléculas forman nuevos enlaces abriendo enlaces ya existentes. Por ejemplo, el polietileno se forma a partir del etileno mediante la apertura de dobles enlaces carbono-carbono. En una reacción de **polimerización por condensación**, los monómeros se unen por eliminación de una molécula pequeña entre ellos. Por ejemplo, los diversos tipos de nylons se forman por eliminación de

una molécula de agua entre una amina y un ácido carboxílico. Un polímero que se forma a partir de dos monómeros distintos se llama **copolímero**.

Los **plásticos** son materiales que se pueden moldear para darles diversas formas, usualmente mediante la aplicación de calor y presión. Los polímeros **termoplásticos** se pueden volver a moldear, tal vez por calentamiento, mientras que los **plásticos termofijos** se moldean mediante un proceso químico irreversible y no se pueden volver a moldear fácilmente. Un **elastómero** es un material que exhibe un comportamiento elástico; es decir, recupera su forma original después de haber sido estirado o flexionado.

Los polímeros son generalmente amorfos, pero algunos materiales poseen cierto grado de **crystalinidad**. Para una composición química dada, la cristalinidad depende de la masa molecular y del grado de ramificación a lo largo de la cadena polimérica principal. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad, con poca ramificación de cadenas laterales y una masa molecular elevada, tiene un grado de cristalinidad más alto que el polietileno de baja densidad, cuya masa molecular es menor y que muestra un grado relativamente alto de ramificación. Las propiedades de los polímeros también cambian mucho cuando hay **entrecruzamiento**, en el cual cadenas cortas de átomos conectan las largas cadenas poliméricas. El hule se entrecruza con cadenas cortas de átomos de azufre en el proceso llamado **vulcanización**.

**Sección 12.3** Un **biomaterial** es cualquier material que tiene una aplicación biomédica. Los biomateriales por lo regular están en contacto con tejidos y fluidos del cuerpo. Deben ser **biocompatibles**, lo que implica que no sean tóxicos ni causen reacciones inflamatorias. Deben satisfacer requisitos físicos, como confiabilidad a largo plazo, resistencia y flexibilidad o dureza, dependiendo de la aplicación. También deben satisfacer requisitos químicos de no reactividad en el entorno biológico, o de biodegradabilidad. Los biomateriales suelen ser polímeros con propiedades especiales compatibles con su aplicación.

Los biomateriales tienen muchas aplicaciones cardiovasculares (es decir, relacionadas con el corazón, la sangre y los vasos sanguíneos). Los implantes de válvula cardíaca suelen ser dispositivos mecánicos. Es importante que presenten una superficie lisa, a fin de reducir la coagulación de la sangre y la pérdida de glóbulos rojos. Los injertos vasculares suelen construirse con Dacrón™, un poliéster que se integra a los tejidos circundantes. Los tejidos artificiales se cultivan en un

almazón polimérico, que fija las células y promueve su diferenciación. Los reemplazos de articulaciones, como los de la cadera y la rodilla, poseen componentes móviles que se pueden integrar al hueso circundante para ser más resistentes. Las articulaciones de esfera metálica embonan en copas moldeadas con materiales poliméricos de muy alto peso molecular, como polietileno.

**Sección 12.4** Los **materiales cerámicos** son sólidos inorgánicos que generalmente tienen una estabilidad térmica elevada y se forman por enlaces de redes tridimensionales. Los enlaces de los materiales cerámicos pueden ser covalentes o iónicos, y los materiales pueden ser cristalinos o amorfos. El procesamiento de los materiales cerámicos por lo regular se inicia con la formación de partículas muy pequeñas de tamaño uniforme mediante el **proceso sol-gel**. Luego las partículas se comprimen y calientan a alta temperatura, adquiriendo cohesión por un proceso llamado sinterización. Es posible obtener productos cerámicos más elásticos y menos propensos a agrietarse formando **“composites”**, o **materiales compuestos**, en los que fibras cerámicas se agregan al material cerámico antes de procesarlo.

**Sección 12.5** La **superconductividad** es la propiedad de conducir la electricidad sin resistencia aparente cuando el material en cuestión se enfría por debajo de su **temperatura de transición superconductor**,  $T_c$ . Desde el descubrimiento de este fenómeno en 1911, ha aumentado continuamente el número de materiales superconductores conocidos. Sin embargo, hasta hace poco todos los valores observados de  $T_c$  eran menores que 25 K. Un adelanto importante reciente fue el descubrimiento de la **superconductividad a alta temperatura** en ciertos óxidos complejos. Los **materiales cerámicos superconductores**, como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , son superconductores a temperaturas más altas que cualquier otro superconductor no cerámico. A últimas fechas se ha demostrado que otras clases de compuestos tienen valores de  $T_c$  relativamente altos.

**Sección 12.6** Una **película delgada** es una capa muy delgada de una sustancia que cubre un sustrato subyacente. Las películas delgadas pueden formarse por **deposición en vacío**, en la que un material se vaporiza o evapora sobre una superficie; por **deposición electrónica**, en la que se utiliza alto voltaje para generar átomos energéticos del material por depositar, o mediante **deposición de vapor químico**, en la que una reacción química en la que interviene una sustancia en fase de vapor se efectúa en una superficie y da lugar a la formación de un recubrimiento estable y adherente.

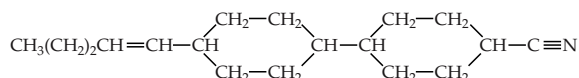
## Ejercicios

### Cristales líquidos

- 12.1** ¿En qué se parecen una fase líquido-cristalina nemática y un líquido ordinario, y en qué sentidos difieren sus propiedades físicas?
- 12.2** En contraste con los líquidos ordinarios, decimos que los cristales líquidos están “ordenados”. ¿Qué significa esto?

- 12.3** Describa lo que ocurre en el nivel molecular cuando una sustancia pasa de la fase sólida a la fase líquido-cristalina nemática a la fase líquida isotrópica (normal) durante el calentamiento.
- 12.4** ¿Qué observaciones efectuadas por Reinitzer sobre el benzoato de colesterilo sugirieron que esta sustancia posee una fase líquido-cristalina?

- 12.5** Las moléculas que se muestran en la figura 12.4 poseen grupos polares, es decir, agrupamientos de átomos que dan lugar a momentos dipolares apreciables dentro de las moléculas. ¿Cómo podría la presencia de tales grupos favorecer la tendencia hacia la formación de cristales líquidos?
- 12.6** Las fases líquido-cristalinas suelen ser más viscosas que la fase líquida isotrópica, o normal, de la misma sustancia. ¿Por qué?
- 12.7** Puede decirse que la fase líquido-cristalina esméctica está más ordenada que la nemática. ¿En qué sentido es cierto esto?
- 12.8** Una de las sustancias líquido-cristalinas más eficaz que se usa en las LCD es esta molécula:

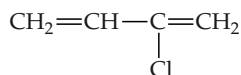


Comparando esta estructura con las fórmulas estructurales y modelos de la figura 12.4, describa las características de la molécula que promueven su comportamiento de cristal líquido.

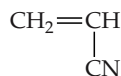
- 12.9** Describa la diferencia entre la fase líquido-cristalina colestérica y la nemática.
- 12.10** Suele suceder que una sustancia que posee una fase líquido-cristalina esméctica justo arriba del punto de fusión pasa a una fase líquido-cristalina nemática a una temperatura más alta. Explique este tipo de comportamiento en términos de las ideas desarrolladas en el capítulo 11 acerca de la relación entre las energías moleculares y la temperatura.

## Polímeros

- 12.11** El decano, cuya estructura se muestra en el EJERCICIO TIPO 12.1, no se considera un polímero, pero el polietileno sí. ¿En qué radica la distinción?
- 12.12** ¿Qué es un monómero? Dé tres ejemplos de monómeros tomados de los ejemplos dados en este capítulo.
- 12.13** Un éster es un compuesto formado por una reacción de condensación entre un ácido carboxílico y un alcohol. Utilice el índice para encontrar la explicación de los ésteres en el capítulo 25, y dé un ejemplo de reacción que forma un éster. ¿Cómo podría extenderse este tipo de reacción para formar un polímero (un poliéster)?
- 12.14** Escriba una ecuación química para la formación de un polímero mediante una reacción de condensación de los monómeros ácido succínico ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) y etilendiamina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ).
- 12.15** Dibuje la estructura del (de los) monómero(s) empleado(s) para formar cada uno de los polímeros siguientes que se muestran en la tabla 12.1: (a) cloruro de polivinilo; (b) nylon 6,6; (c) polietilentereftalato.
- 12.16** Escriba la ecuación química que representa la formación de (a) policloropreno a partir de cloropreno,

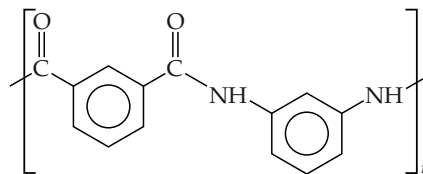


(El policloropreno se utiliza en sellos para pavimento de carreteras, juntas de expansión, bandas transportadoras y fundas de alambres y cables); (b) poliacrilonitrilo a partir de acrilonitrilo,



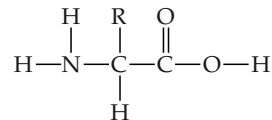
(El poliacrilonitrilo se utiliza en muebles caseros, hilos para artesanías, ropa y muchos otros artículos.)

- 12.17** El nylon Nomex™, un polímero de condensación, tiene la estructura siguiente:



Describa las estructuras de los dos monómeros que producen Nomex™.

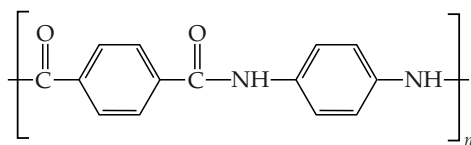
- 12.18** Las proteínas son polímeros formados por reacciones de condensación de aminoácidos, los cuales tienen la estructura general



En esta estructura, R representa  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  u otro grupo de átomos. Dibuje la estructura general de un polímero poliaminoácido formado por la polimerización por condensación de la molécula que se muestra aquí.

- 12.19** Además de la condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas, como se muestra en la ecuación 12.13, los nylons también pueden formarse por reacciones de condensación de ácidos aminocarboxílicos consigo mismos. El Nylon 4, por ejemplo, se forma por la policondensación del ácido 4-aminobutírico ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ). Escriba una ecuación química que muestre la formación de nylon 4 a partir de este monómero.

- 12.20** El Kevlar™, un polímero de alto desempeño, tiene la estructura siguiente:

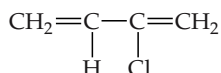


Escriba las fórmulas estructurales de las dos sustancias que se condensan para formar este polímero.

- 12.21** ¿Qué características moleculares hacen flexible a un polímero? Explique cómo el entrecruzamiento en los polímeros afecta las propiedades químicas y físicas del material.
- 12.22** ¿Qué características de su estructura molecular hacen que el polietileno de alta densidad sea más denso que el polietileno de baja densidad?
- 12.23** ¿Una masa molecular elevada y un alto grado de cristalinidad siempre son propiedades deseables de un polímero? Explique.
- 12.24** Describa brevemente cada uno de los siguientes términos: (a) elastómero; (b) termoplástico; (c) plástico termofijo; (d) plastificador.

### Biomateriales

- 12.25** El neopreno es un polímero de clorobutadieno:



Este polímero puede servir para moldear tubos flexibles que resisten el ataque de diversos reactivos químicos. Suponga que se propone usar tubos de neopreno como recubrimiento de los cables de un marcapasos implantado al corazón. ¿Qué preguntas plantearía si quiere determinar si es apropiado para tal aplicación?

- 12.26** Con base en la estructura que se muestra en la tabla 12.1 para el poliestireno y el poliuretano, ¿cuál de estas dos clases de polímero cabría esperar que forme una interfaz mejor con sistemas biológicos? Explique.
- 12.27** Los pacientes que reciben injertos vasculares moldeados con un material polimérico como Dacrón™ necesitan
- tomar anticoagulantes de forma consuetudinaria para evitar coágulos sanguíneos. ¿Por qué? ¿Qué adelantos se requieren en tales implantes vasculares para hacer innecesaria esta precaución?
- 12.28** Hace varios años, una empresa biomédica produjo y vendió un nuevo implante de válvula cardiaca muy eficiente. Sin embargo, posteriormente se retiró del mercado porque los pacientes que lo usaban sufrían pérdida severa de glóbulos rojos. Describa las propiedades de la válvula a las que pudo haberse debido este problema.
- 12.29** Las células de la piel no se diferencian con sólo colocarse en un medio de cultivo tisular; es decir no se organizan para adoptar la estructura de la piel, con diferentes capas y diferentes tipos de células. ¿Qué se necesita para lograr tal diferenciación? Señale los requisitos más importantes de cualquier material empleado.
- 12.30** Si quisiera intentar el cultivo de células cutáneas en un medio que ofrece un armazón apropiado para las células y sólo contara con dos telas, una hecha de poliestireno y la otra hecha de polietilentereftalato (Tabla 12.1), ¿cuál escogería para sus experimentos? Explique.

### Materiales cerámicos

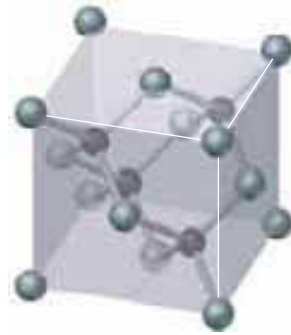
- 12.31** Los metales, como Al o Fe, y muchos plásticos, son reciclables. Con la excepción de muchos vidrios, como el de botella, los materiales cerámicos en general no son reciclables. ¿Qué características de las cerámicas hacen que sean menos fáciles de reciclar?
- 12.32** Suponga que tiene dos objetos sólidos, uno moldeado de un material cerámico y el otro de un metal, que se ven prácticamente iguales. Cuando se les deja caer desde una altura de tres metros sobre una superficie de concreto, uno se rompe en un gran número de fragmentos, algunos con bordes filosos. El otro sufre una fuerte abolladura y se rompe parcialmente a la mitad. (a) ¿Cuál cree que sea el material cerámico, y cuál el metal? (b) ¿Por qué difiere el comportamiento de los dos materiales?
- 12.33** ¿Por qué la formación de partículas muy pequeñas de tamaño uniforme es importante para muchas aplicaciones de los materiales cerámicos?
- 12.34** Describa los pasos químicos generales de un proceso sol-gel, partiendo de Zr(s) y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(l). Indique si cada paso es una reacción de oxidación-reducción (remítase a la Sección 4.4), reacción de condensación u otro proceso.
- 12.35** Se requieren varillas de acero como refuerzo cuando se vierte concreto en el lecho de una autopista o en la construcción de un edificio. Describa la analogía entre esta práctica y la formación de "composites" cerámicos. ¿Qué sugiere esta analogía acerca de la forma y tamaño óptimos del material compuesto agregado? ¿Por qué es ésta la forma óptima?

12.36 La dureza de varias sustancias según una escala llamada índice Knoop es:

Sustancia	Índice Knoop
Ag	60
CaCO <sub>3</sub>	135
MgO	370
Vidrio de sosa y cal	530
Cr	935
ZrB <sub>2</sub>	1550
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2100
TaC	2000

¿Cuál de los materiales de esta lista clasificaría como cerámico? ¿En qué criterios basó su clasificación? ¿La clasificación como material cerámico se correlaciona con la dureza de Knoop? Si cree que así es, ¿la dureza por sí sola basta como criterio para determinar si una sustancia es cerámica o no? Explique.

12.37 El carburo de silicio, SiC, tiene la estructura tridimensional que se muestra en la figura.

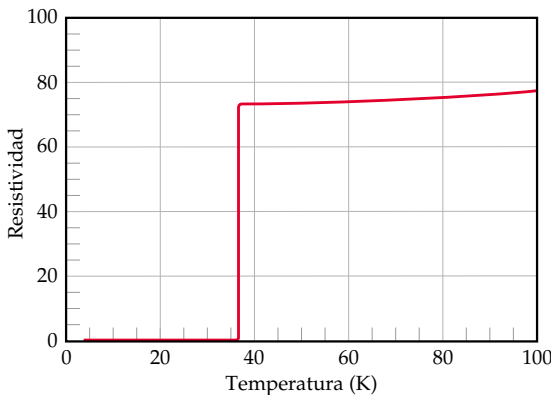


Describa cómo los enlaces y la estructura del SiC dan pie a su gran estabilidad térmica (hasta 2700°C) y dureza excepcional.

12.38 ¿Qué características estructurales tienen en común las cuatro sustancias cerámicas que se dan en la tabla 12.4, y cómo explican esas características las propiedades ahí señaladas, sobre todo los altos puntos de fusión y durezas?

### Superconductividad

- 12.39 ¿A qué se refiere el término “superconductividad”? ¿Por qué podrían ser valiosos los materiales superconductores?
- 12.40 Distinga entre un metal que es excelente conductor de la electricidad (como la plata) y una sustancia superconductora (como Nb<sub>3</sub>Sn) que está abajo de su temperatura de transición superconductora.
- 12.41 La gráfica siguiente muestra la resistividad de MgB<sub>2</sub> en función de la temperatura, dentro de la región entre 4 K y 100 K. ¿Qué importancia tiene la caída abrupta de la resistividad por debajo de 40 K?



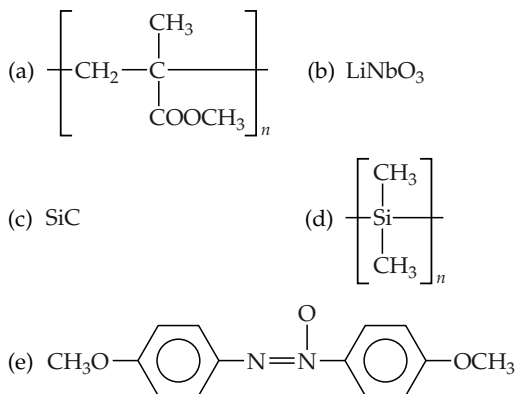
- 12.42 (a) ¿Qué es la temperatura de transición superconductora,  $T_c$ ? (b) El descubrimiento de la superconductividad en un óxido de cobre cerámico a 35 K, hecho por Müller y Bednorz, desató una fiebre entre los físicos y los químicos por hallar materiales que exhiben superconductividad a temperaturas más altas. ¿Qué importancia tiene encontrar valores de  $T_c$  mayores que 77 K?
- 12.43 Los materiales cerámicos superconductores tienen algunas limitaciones como conductores eléctricos en comparación con un conductor ordinario como el alambre de cobre. Mencione algunas de esas limitaciones.
- 12.44 ¿Por qué es poco probable que una sustancia que no es conductor exhiba superconductividad?

## Películas delgadas

- 12.45** Uno de los requisitos en casi todas las aplicaciones de las películas delgadas es que se deben adherir fuertemente al sustrato. En términos de las fuerzas que hemos estudiado en el texto, ¿qué tipos de fuerzas podrían dar lugar a la adherencia de la película?
- 12.46** Mencione las características que debe poseer una película delgada para tener aplicaciones útiles.

## Ejercicios adicionales

- 12.49** ¿Qué propiedades de la molécula de cristal líquido nemático típico tienden a hacer que se reoriente cuando se le coloca en un campo eléctrico perpendicular a la dirección de orientación de las moléculas?
- 12.50** El teflón™ es un polímero formado por la polimerización del  $F_2C=CF_2$ . Dibuje la estructura de una sección de este polímero. ¿Qué tipo de reacción de polimerización se requiere para formarlo?
- 12.51** Clasifique cada uno de los siguientes como material cerámico, polímero o cristal líquido.

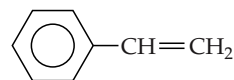


- 12.52** El intervalo de temperaturas en el que un líquido exhibe un comportamiento líquido-cristalino es más bien angosto (en la figura 12.4 se dan ejemplos). ¿Por qué es esto?
- 12.53** Los productos cerámicos generalmente son quebradizos, propensos a fallas por agrietamiento y estables a altas temperaturas. En contraste, los plásticos suelen ser deformables ante esfuerzos y tienen estabilidad térmica limitada. Analice estas diferencias en términos de las estructuras y enlaces de las dos clases de materiales.
- 12.54** Un reloj con carátula de cristal líquido no funciona correctamente cuando se expone a bajas temperaturas durante un viaje a la Antártida. Explique por qué el LCD podría no funcionar bien a bajas temperaturas.
- 12.55** Suponga que un material líquido-cristalino como el benzoato de colesterol se calienta muy por encima de su intervalo líquido-cristalino y luego se enfría. Durante el enfriamiento, la muestra permanece inesperadamente transparente hasta llegar a una temperatura inmediatamente abajo del punto de fusión, momento en el cual solidifica. ¿Qué explicación puede usted dar a este comportamiento?
- [12.56]** Con la ayuda del índice del texto, encuentre material relacionado con los enlaces metálicos, compare las estructuras de los materiales cerámicos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otros que se dan en la tabla 12.4 con las de los metales, y expli-

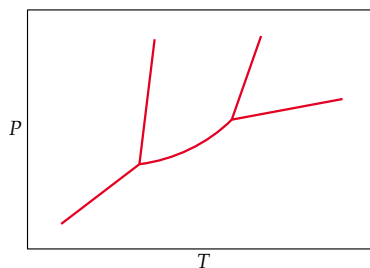
- 12.47** ¿Qué propiedades de la película delgada que se ilustra en la figura 12.31 son importantes para su función en esta aplicación en particular?
- 12.48** Mencione los principales métodos utilizados para la formación de películas delgadas. ¿Cuál de ellos implica un cambio químico neto al pasar de las materias primas a la película aplicada?

que el hecho de que los materiales cerámicos son mucho más duros.

- 12.57** El forro de la copa acetabular en la que embona la articulación esférica de un reemplazo de cadera está hecho con polietileno de ultraalto peso molecular. Con base en lo que se dijo acerca de los polímeros de polietileno en la sección 12.2, prediga algunas propiedades generales de este material. ¿Qué propiedades tienen importancia especial en esta aplicación? ¿Qué requisitos hay relacionados con la fricción entre la esfera metálica y la superficie de polímero?
- 12.58** Escriba ecuaciones balanceadas para describir: (a) la formación de un microfilamento de carburo de silicio por la descomposición térmica en dos pasos de poli(dimetilsilano) (dos ecuaciones); (b) la formación de una película delgada de niobio por la descomposición térmica de  $\text{NbBr}_5$  en una superficie caliente bajo una atmósfera de  $\text{H}_2$ ; (c) la formación de  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  por la reacción de  $\text{SiCl}_4$  con alcohol etílico; (d) la polimerización de estireno (se muestra en seguida) para formar poliestireno.



- 12.59** Los puentes de hidrógeno entre cadenas poliamídicas desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades de un nylon como nylon 6,6 (Tabla 12.1). Dibuje las fórmulas estructurales de dos cadenas adyacentes de nylon 6,6 y muestre dónde podrían darse interacciones de puentes de hidrógeno entre ellas.
- [12.60]** Cierta sustancia líquido-cristalina tiene el diagrama de fases que se muestra en la figura. Por analogía con el diagrama de fases de una sustancia no líquido-cristalina (Sección 11.6), rotule las áreas para indicar qué fase está presente.



- [12.61]** Al fabricar circuitos microelectrónicos, se utiliza un conductor cerámico como el  $\text{TiSi}_2$  para conectar diversas regiones de un transistor con el mundo exterior, sobre todo con alambres de aluminio. El  $\text{TiSi}_2$  se deposita como una



película delgada por deposición de vapor químico, en la que el  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  y el  $\text{SiH}_4(\text{g})$  se hacen reaccionar con la superficie del Si. Escriba una ecuación balanceada para la reacción, suponiendo que los otros productos son  $\text{H}_2$  y  $\text{HCl}$ . ¿Por qué podría el  $\text{TiSi}_2$  comportarse mejor como interconexión conductora sobre el Si que un metal como el Cu?

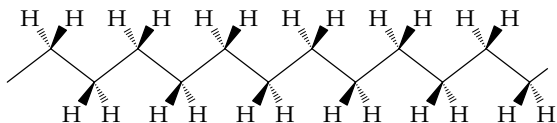
[12.62] Indique la naturaleza de la película que se forma por la descomposición térmica en una superficie caliente de cada uno de los siguientes compuestos: (a)  $\text{SiH}_4$  con  $\text{H}_2$  como gas portador, en presencia de  $\text{CO}_2$  (el CO es un producto); (b)  $\text{TiCl}_4$  en presencia de vapor de agua; (c)  $\text{GeCl}_4$  en presencia de  $\text{H}_2$  como gas portador.

### Ejercicios integradores

[12.63] Mientras que las películas delgadas de óxidos metálicos pueden formarse por depositación al vacío, una regla general es que los compuestos inorgánicos que tengan componentes aniónicos con nombres que terminan en *ito* o *ato* no pueden depositarse al vacío. ¿Por qué es así?

[12.64] Utilizando los valores de entalpía de enlace dados en la tabla 8.4, estime el cambio de entalpía molar que ocurre durante (a) la polimerización del etileno; (b) la formación de nylon 6,6; (c) la formación de polietilentereftalato (PET).

[12.65] Aunque el polietileno puede torcerse y dar vuelta aleatoriamente, como se ilustró en la figura 12.9, la forma más estable es la lineal con la columna vertebral de carbono orientada como se muestra en esta figura:



(a) Determine la hibridación de los orbitales en cada átomo de carbono. ¿Qué ángulos cabe esperar entre los enlaces?

(b) Las cuñas negras de la figura indican enlaces del carbono que salen del plano de la página, y las cuñas de guiones indican enlaces que están detrás del plano de la página. Imagine ahora que el polímero es polipropileno en lugar de polietileno. Dibuje estructuras para el polipropileno en las que (i) todos los grupos  $\text{CH}_3$  están en el mismo lado del plano del papel (esta forma se llama polipropileno isotáctico); (ii) los grupos  $\text{CH}_3$  quedan en lados alternantes del plano (polipropileno sindiotáctico); o (iii) los grupos  $\text{CH}_3$  están distribuidos aleatoriamente en ambos lados (polipropileno atáctico). ¿Cuál de estas formas cabe esperar que tenga la cristalinidad y el punto de fusión más altos, y cuál los más bajos? Explique en términos de interacciones intermoleculares y formas moleculares.

(c) Las fibras de polipropileno se han utilizado en ropa deportiva. Se dice que el producto es superior a la ropa de algodón o de poliéster en su capacidad para transportar la humedad de la piel hacia el exterior a través de la tela. Explique la diferencia entre el polietileno y el poliéster o el algodón (que tiene muchos grupos  $-\text{OH}$  a lo largo de la cadena molecular) en términos de interacciones moleculares con el agua.

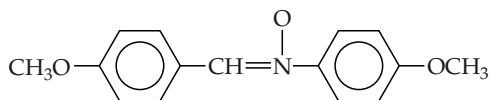
[12.66] En el superconductor cerámico  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , ¿cuál es el estado de oxidación medio del cobre, suponiendo que el Y y el Ba están en sus estados de oxidación esperados? El itrio puede sustituirse por otra tierra rara, como La, y el Ba puede sustituirse por otros elementos similares sin alterar fundamentalmente las propiedades semiconductoras del material. Sin embargo, la sustitución general del cobre por cualquier otro elemento da pie a la pérdida de la superconductividad. ¿En qué sentidos la estructura electrónica del cobre es diferente de la de los otros dos elementos metálicos de este compuesto?

[12.67] En un experimento en el que se formó una película delgada de diamante por descomposición de microondas de  $\text{CH}_4$  en presencia de  $\text{H}_2$ , la presión total del gas fue de 90 torr a una temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . La proporción entre  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  fue de 40. (a) Calcule la masa molar promedio del gas y su densidad en las condiciones experimentales. (b) Suponiendo que la superficie a cubrir con la película es de  $1\text{ cm}^2$ , que el espesor de la película es de  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  y que la eficiencia de conversión del  $\text{CH}_4$  a diamante durante la descomposición es de 0.5%, ¿qué volumen del gas se consumirá en la formación de la película? (La densidad del diamante es de  $3.51\text{ g/cm}^3$ .)

[12.68] El análisis de una muestra del óxido superconductor  $\text{Hg-Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  indica que contiene 14.99% en masa de oxígeno. (a) Suponiendo que todos los demás elementos están presentes en las proporciones representadas por la fórmula, ¿qué valor tiene  $x$  en la fórmula? (b) ¿Cuál o cuáles de los elementos metálicos del compuesto es más probable que tengan una carga promedio no entera? Explique su respuesta. (c) ¿Cuál de los iones metálicos de la sustancia es probable que tenga el radio iónico más grande, y cuál el más pequeño?

[12.69] (a) En el polímero polidimetilsilano que se muestra en la página 469, ¿cuáles enlaces tienen la entalpía de enlace media más baja? (b) En la conversión térmica de polidimetilsilano en la sustancia polimérica que se muestra en la página 470, ¿cuáles enlaces es más probable que se rompan primero cuando el material se calienta? (c) Después de este primer paso de ruptura de enlaces, ¿qué paso tiene lugar para dar el producto polimérico que se muestra? Utilizando los valores de entalpía de enlace promedio de la tabla 8.4, estime el cambio de entalpía global en este paso final.

[12.70] Considere el *para*-azoxianisol, que es un cristal líquido nemático en el intervalo de temperatura de  $21^\circ\text{C}$  a  $47^\circ\text{C}$ :



(a) Escriba la estructura de Lewis para esta molécula, mostrando todos los pares de electrones solitarios así como los enlaces. (b) Describa los orbitales híbridos que utiliza cada uno de los dos nitrógenos. ¿Qué ángulos de enlace cabe esperar alrededor del átomo de nitrógeno que está unido a oxígeno? (c) La sustitución de uno de los grupos  $-\text{OCH}_3$  del *para*-azoxianisol por un grupo

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  hace que el punto de fusión de la sustancia baje; el intervalo de cristal líquido cambia de  $19\text{-}76^\circ\text{C}$ . Explique por qué esta sustitución produce los cambios de propiedades que se observan. (d) ¿Cómo cabe esperar que cambie la densidad del *para*-azoxianisol al fundirse a  $117^\circ\text{C}$ ? ¿Al pasar del estado líquido nemático al isotrópico a  $137^\circ\text{C}$ ? Explique.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 12.71** El vídeo **Síntesis de nylon 610** (*Synthesis of Nylon 610*, eCapítulo 12.2) muestra la producción de un polímero a partir de dos compuestos orgánicos. El material recién formado se saca del vaso y se enrolla en una varilla de vidrio. Si no se sacara el nylon, ¿se produciría la misma cantidad? Explique su respuesta.
- 12.72** En la tabla 12.4 se dan algunas de las propiedades del **Carburo de silicio** (*Silicon Carbide*, eCapítulo 12.4). (a) ¿En qué se parece el carburo de silicio al diamante? (b) ¿En qué difiere el carburo de silicio de la mayoría de los materiales cerámicos?
- 12.73** El **Superconductor 1, 2, 3** (**1, 2, 3, Superconductor**, eCapítulo 12.5),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , fue uno de los primeros materiales en los que se observó superconductividad a “alta” temperatura (95 K). ¿Qué propiedades de este material impiden su uso en muchas aplicaciones en las que sería deseable la superconductividad?

# Capítulo 13

## Propiedades de las disoluciones

Ola en el momento de romper. El agua de mar es una disolución acuosa compleja con muchas sustancias disueltas, de las cuales el cloruro de sodio es la que tiene la concentración más alta.

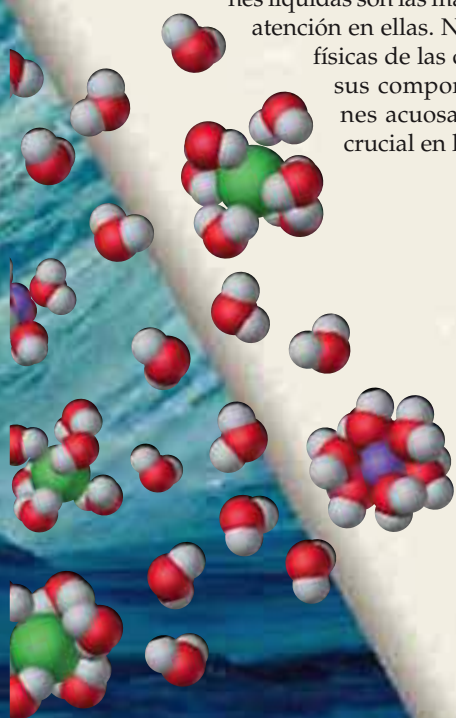


- 13.1 El proceso de disolución
- 13.2 Disoluciones saturadas y solubilidad
- 13.3 Factores que afectan la solubilidad
- 13.4 Formas de expresar la concentración
- 13.5 Propiedades coligativas
- 13.6 Coloides

**LA MAYOR PARTE DE LOS** materiales con los que interactuamos en la vida cotidiana son mezclas. Muchas de esas mezclas son homogéneas; es decir, sus componentes están entremezclados de manera uniforme en el nivel molecular. Las mezclas homogéneas se denominan *disoluciones*. ∞ (Secciones 1.2 y 4.1) En el mundo que nos rodea abundan ejemplos de disoluciones. El aire que respiramos es una disolución de varios gases. El latón es una disolución sólida de zinc en cobre. Los fluidos que corren por el cuerpo son disoluciones y transportan una gran variedad de nutrientes indispensables, sales y otros materiales.

Las disoluciones pueden ser gases, líquidos o sólidos (Tabla 13.1 ►). Cada una de las sustancias de una disolución es un *componente* de la disolución. Como vimos en el capítulo 4, el *disolvente* por lo regular es el componente que está presente en mayor cantidad. Los demás componentes se llaman *solutos*. Puesto que las soluciones

líquidas son las más comunes, en este capítulo concentraremos nuestra atención en ellas. Nuestra meta primaria es examinar las propiedades físicas de las disoluciones y compararlas con las propiedades de sus componentes. Nos interesarán sobre todo las disoluciones acuosas de sustancias iónicas a causa de su importancia crucial en la química y en nuestra vida diaria.



### ► Lo que veremos ◀

- Comenzaremos por considerar qué sucede en el nivel molecular cuando una sustancia se disuelve, fijándonos especialmente en el papel de las *fuerzas intermoleculares* en el proceso.
- Luego examinaremos los cambios en la *energía* y en el *desorden* que acompañan al proceso de disolución.
- A continuación veremos que, en las *disoluciones saturadas*, el soluto disuelto y no disuelto están en *equilibrio*.
- La cantidad de soluto en una disolución saturada define su *solubilidad*: el grado en que un soluto dado se disuelve en un disolvente dado.
- La solubilidad depende de la naturaleza del soluto y del disolvente, que determinan las fuerzas moleculares entre ellos y dentro de ellos. La presión afecta la solubilidad de los solutos gaseosos. La temperatura también afecta la solubilidad.
- Dado que muchas propiedades físicas de las disoluciones dependen de su concentración, examinaremos varias formas comunes de expresar la concentración.
- Las propiedades físicas de las disoluciones que dependen exclusivamente de la concentración y no de la identidad del soluto se denominan *propiedades coligativas*. Incluyen el grado en que el soluto abate la presión de vapor, eleva el punto de ebullición y abate el punto de congelación del disolvente. La presión osmótica de una disolución también es una propiedad coligativa.
- Concluiremos el capítulo con una mirada a los *coloides*: mezclas en las que partículas mayores que moléculas se dispersan en otro componente.

TABLA 13.1 Ejemplos de disoluciones

Estado de la disolución	Estado del disolvente	Estado del soluto	Ejemplo
Gas	Gas	Gas	Aire
Líquido	Líquido	Gas	Oxígeno en agua
Líquido	Líquido	Líquido	Alcohol en agua
Líquido	Líquido	Sólido	Sal en agua
Sólido	Sólido	Gas	Hidrógeno en paladio
Sólido	Sólido	Líquido	Mercurio en plata
Sólido	Sólido	Sólido	Plata en oro

## 13.1 El proceso de disolución

Se forma una disolución cuando una sustancia se dispersa de manera uniforme en otra. Con la excepción de las mezclas de gases, en todas las disoluciones intervienen sustancias en fase condensada. En el capítulo 11 vimos que las moléculas o iones de las sustancias en los estados líquido y sólido experimentan fuerzas de atracción intermoleculares que mantienen juntas a las partículas individuales. Las fuerzas intermoleculares también operan entre las partículas de soluto y las moléculas de disolvente.

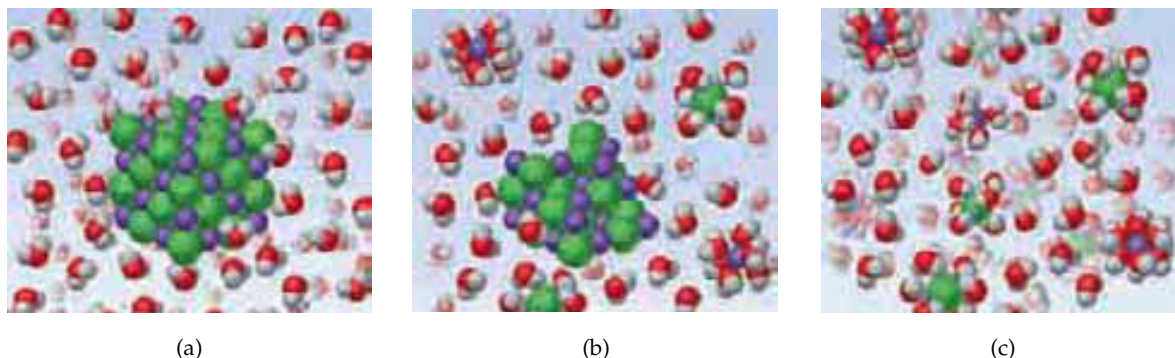
Cualesquiera de los diversos tipos de fuerzas intermoleculares que vimos en el capítulo 11 puede operar entre las partículas de soluto y de disolvente en una disolución. Las fuerzas ion-dipolo, por ejemplo, dominan en las disoluciones de sustancias iónicas en agua. En cambio, las fuerzas de dispersión dominan cuando una sustancia no polar como el  $C_6H_{14}$  se disuelve en otra no polar como el  $CCl_4$ . De hecho, un factor principal que determina si se forma o no una disolución es la intensidad relativa de las fuerzas intermoleculares entre las partículas de soluto y de disolvente.

Las disoluciones se forman cuando las fuerzas de atracción entre las partículas de soluto y de disolvente son de magnitud comparable con la de las que existen entre las partículas de soluto mismas o entre las partículas de disolvente mismas. Por ejemplo, la sustancia iónica NaCl se disuelve fácilmente en agua porque la interacción atractiva entre los iones y las moléculas polares del  $H_2O$  sobrepasa la energía de red del NaCl(s). Examinemos más de cerca este proceso de disolución, prestando especial atención a las fuerzas de atracción.

Cuando se agrega NaCl a agua (Figura 13.1 ▼), las moléculas de agua se orientan en la superficie de los cristales de NaCl. El extremo positivo del dipolo del agua



Ejercicios con el CD-ROM  
Disolución de NaCl en agua  
(Dissolution of NaCl in Water)



▲ **Figura 13.1** Ilustración esquemática del proceso de disolución de un sólido iónico en agua. (a) La sustancia sólida es hidratada por las moléculas de agua, con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua orientados hacia los cationes y los hidrógenos orientados hacia los aniones. (b, c) A medida que avanza el proceso de disolución, los iones individuales son retirados de la superficie sólida y se convierten en especies hidratadas totalmente individuales en disolución.

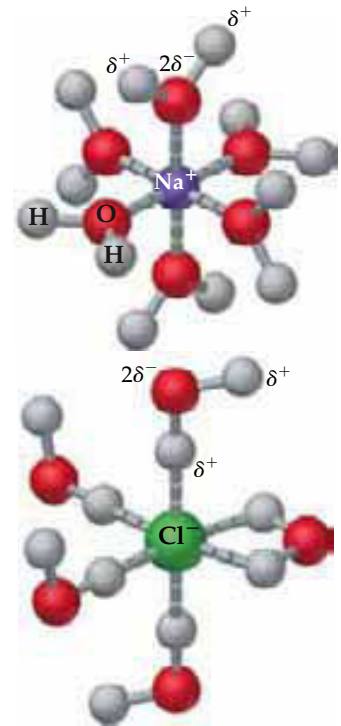
se orienta hacia los iones  $\text{Cl}^-$ , y el extremo negativo, hacia los iones  $\text{Na}^+$ . Las atracciones ion-dipolo entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  y las moléculas del agua tienen la fuerza suficiente para sacar dichos iones de sus posiciones en el cristal.

Una vez separados del cristal, los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  quedan rodeados por moléculas de agua, como se muestra en la figura 13.1(b y c) y en la figura 13.2 ►. Tales interacciones entre el soluto y las moléculas del disolvente se denominan **solvatación**. Si el disolvente es agua, las interacciones reciben el nombre de **hidratación**.

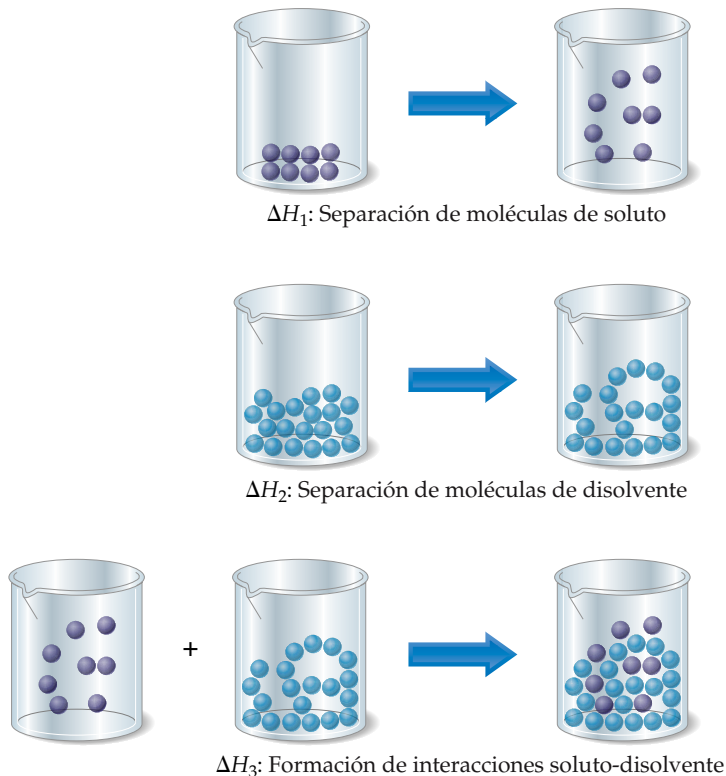
### Cambios de energía y formación de disoluciones

El cloruro de sodio se disuelve en agua porque las moléculas de agua tienen suficiente atracción por los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  para vencer la atracción que estos dos iones experimentan entre sí en el cristal. Para formar una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$ , las moléculas de agua también deben separarse unas de otras para dejar huecos en el disolvente que serán ocupados por los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Así, podemos imaginar que los cambios de energía globales en la formación de una disolución tienen tres componentes, los cuales se ilustran de forma esquemática en la figura 13.3 ▼. El cambio de entalpía global al formarse una disolución,  $\Delta H_{\text{disoln}}$ , es la suma de tres términos:

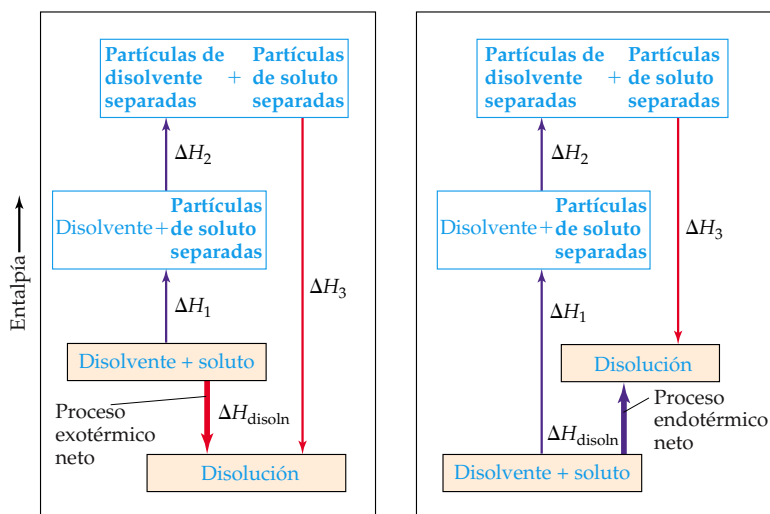
$$\Delta H_{\text{disoln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad [13.1]$$



► **Figura 13.2** Iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  hidratados. Los extremos negativos del dipolo del agua apuntan hacia el ion positivo, y los extremos positivos, hacia el ion negativo.



► **Figura 13.3** Representación de las tres contribuciones entálpicas al calor de disolución total de un soluto. Como se apunta en el texto,  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  representan procesos endotérmicos, que requieren un aporte de energía, en tanto que  $\Delta H_3$  representa un proceso exotérmico.



▲ **Figura 13.4** Análisis de los cambios de entalpía que acompañan al proceso de disolución. Los tres procesos se ilustran en la figura 13.3. El diagrama de la izquierda ilustra un proceso exotérmico neto ( $\Delta H_{\text{disoln}} = < 0$ ); el de la derecha muestra un proceso endotérmico neto ( $\Delta H_{\text{disoln}} = > 0$ ).

Ejercicios con el CD-ROM  
Entalpía de disolución  
(Enthalpy of Solution)



▲ **Figura 13.5** Paquete de hielo instantáneo, que contiene nitrato de amonio y se utiliza para tratar lesiones deportivas. Para activar el paquete de hielo, se “amasar” el recipiente hasta romper el sello que separa el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sólido del agua. El calor de disolución del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es positivo, así que la temperatura de la disolución disminuye.

En la figura 13.4 ▲ se representa el cambio de entalpía asociado a cada una de estas componentes. La separación de las partículas del soluto requiere un aporte de energía para vencer sus interacciones de atracción (por ejemplo, separar los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ). Por tanto, el proceso es endotérmico ( $\Delta H_1 > 0$ ). La separación de las moléculas de disolvente para dar cabida al soluto también requiere energía ( $\Delta H_2 > 0$ ). La tercera componente surge de las interacciones de atracción entre el soluto y el disolvente, y da lugar a un proceso exotérmico ( $\Delta H_3 < 0$ ).

Como se aprecia en la figura 13.4, la suma de los tres términos de entalpía de la ecuación 13.1 pueden dar un resultado negativo o positivo. Así, la formación de una disolución puede ser exotérmica o endotérmica. Por ejemplo, cuando se agrega sulfato de magnesio,  $\text{MgSO}_4$ , a agua, la disolución resultante sufre un aumento considerable de temperatura:  $\Delta H_{\text{disoln}} = -91.2 \text{ kJ/mol}$ . En contraste, la disolución de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) es endotérmica:  $\Delta H_{\text{disoln}} = 26.4 \text{ kJ/mol}$ . Estas dos sustancias se han utilizado para fabricar compresas de calentamiento y enfriamiento instantáneas que se usan para tratar lesiones deportivas (Figura 13.5 ◀). Las compresas consisten en una bolsa de agua y una sustancia seca ( $\text{MgSO}_4$  para calentamiento y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para enfriamiento). Cuando la compresa se aplasta, se rompe el sello que separa el sólido del agua y se forma una disolución, y la temperatura aumenta, o bien, disminuye.

En el capítulo 5 vimos que el cambio de entalpía de un proceso puede darnos información acerca de la facilidad con que puede ocurrir un proceso. ∞ (Sección 5.4) Los procesos exotérmicos suelen proceder espontáneamente. No se formará una disolución si  $\Delta H_{\text{disoln}}$  es demasiado endotérmico. La interacción disolvente-soluto debe ser lo bastante fuerte como para que  $\Delta H_3$  tenga una magnitud comparable a  $\Delta H_1 + \Delta H_2$ . Es por esto que los solutos iónicos como el  $\text{NaCl}$  no se disuelven en líquidos no polares como la gasolina. Las moléculas de hidrocarburo no polares de la gasolina sólo experimentan interacciones débiles con los iones, y tales interacciones no compensan las energías necesarias para separar los iones unos de otros.

Por un razonamiento similar, podemos entender por qué un líquido polar como el agua no forma soluciones con un líquido no polar como el octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Las moléculas de agua experimentan fuertes interacciones de puentes de hidrógeno entre sí. ∞ (Sección 11.2) Es preciso vencer estas fuerzas de atracción para dispersar las

moléculas de agua entre las del líquido no polar. La energía necesaria para separar las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  no se recupera en forma de interacciones de atracción entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

### Formación de disoluciones, espontaneidad y desorden

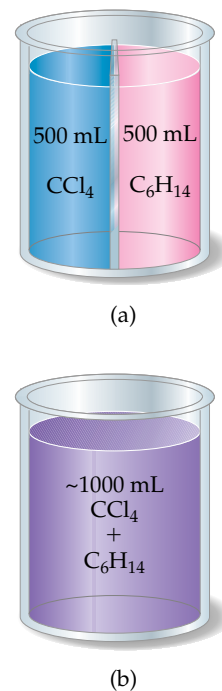
Cuando se mezclan tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), una se disuelve fácilmente en la otra en todas proporciones. Las dos sustancias son no polares y tienen puntos de ebullición similares ( $77^\circ\text{C}$  para el  $\text{CCl}_4$  y  $69^\circ\text{C}$  para el  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Por tanto, es razonable suponer que las magnitudes de las fuerzas de atracción entre las moléculas (fuerzas de dispersión de London) son comparables en las dos sustancias y en su disolución. Cuando se mezclan las dos, la disolución es espontánea; es decir, tiene lugar sin un aporte adicional de energía de fuera del sistema. En los procesos que ocurren espontáneamente intervienen dos factores distintos. El más obvio es la energía; el otro es el desorden.

Si soltamos un libro, cae al piso a causa de la gravedad. A su altura inicial, el libro tiene mayor energía potencial que cuando está en el piso. A menos que se le detenga, el libro caerá y perderá energía. Este hecho nos lleva al primer principio básico que identifica los procesos espontáneos y la dirección que siguen: *los procesos en los que el contenido de energía del sistema disminuye tienden a ser espontáneos*. Los procesos espontáneos suelen ser exotérmicos. [∞ \(Sección 5.4, "Estrategias en química: Uso de la entalpía como guía"\)](#) El cambio tiende a efectuarse en la dirección que conduce a un menor contenido de energía o de entalpía del sistema.

Algunos procesos, empero, no redundan en una reducción de la energía del sistema, o incluso podrían ser endotérmicos, y aun así ocurren espontáneamente. Por ejemplo, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se disuelve fácilmente en agua, aunque el proceso de disolución es endotérmico. Todos los procesos de esta índole se caracterizan por un aumento en el desorden, o aleatoriedad, del sistema. El mezclado de  $\text{CCl}_4$  y  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  es otro ejemplo sencillo. Supongamos que pudiéramos quitar repentinamente una barrera que separa 500 mL de  $\text{CCl}_4$  de 500 mL de  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , como en la figura 13.6(a)  $\blacktriangleright$ . Antes de quitarse la barrera, cada líquido ocupa un volumen de 500 mL. Todas las moléculas de  $\text{CCl}_4$  están en los 500 mL a la izquierda de la barrera y todas las moléculas de  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  están en los 500 mL de la derecha. Una vez que se establece el equilibrio después de quitarse la barrera, los dos líquidos juntos ocupan un volumen de cerca de 1000 mL. La formación de una disolución homogénea ha producido un aumento en el desorden, o aleatoriedad, en cuanto a que las moléculas de cada sustancia ahora están revueltas y distribuidas en un volumen dos veces mayor que el que ocupaban antes de mezclarse. La cantidad de desorden en un sistema está dado por una cantidad termodinámica llamada **entropía**. Este ejemplo ilustra nuestro segundo principio básico: *los procesos en los que el desorden (entropía) del sistema aumenta tienden a ser espontáneos*.

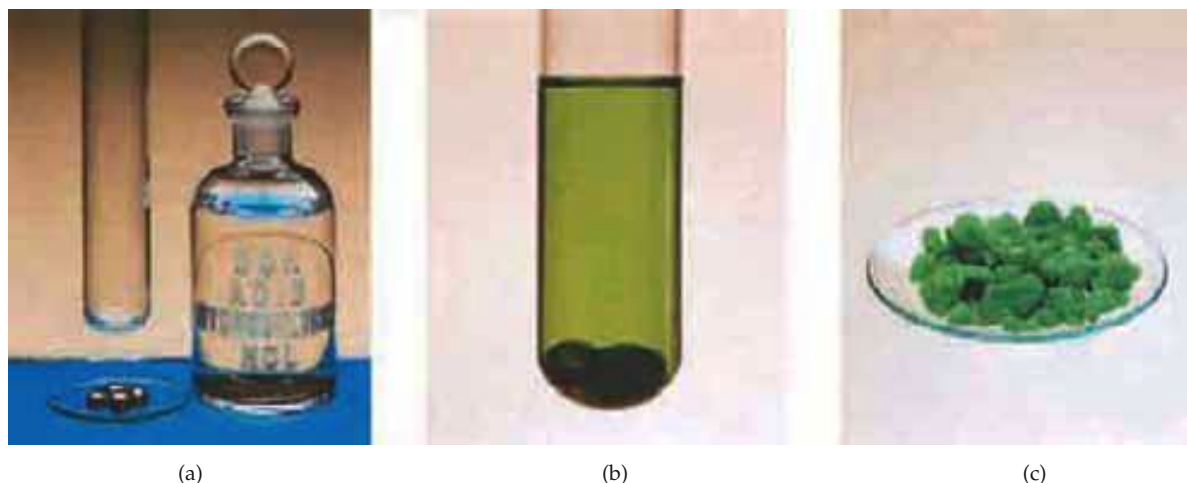
Cuando se juntan moléculas de diferentes tipos, el mezclado y el consecuente aumento en el desorden serán espontáneos a menos que las moléculas sean detenidas por fuerzas intermoleculares suficientemente intensas o por barreras físicas. Por ello, los gases se mezclan y expanden espontáneamente si sus recipientes no los detienen; en este caso, las fuerzas intermoleculares son demasiado débiles para detener a las moléculas. En cambio, a causa de los fuertes enlaces que mantienen unidos los iones sodio y cloruro, el cloruro de sodio no se disuelve espontáneamente en gasolina.

Estudiaremos otra vez los procesos espontáneos en el capítulo 19. Ahí, consideraremos con mayor detalle el balance entre las tendencias hacia una menor energía y hacia una mayor entropía. Por el momento, necesitamos tener presente que en el proceso de disolución intervienen dos factores: un cambio de entalpía y un cambio de entropía. En la mayor parte de los casos, *la formación de soluciones se favorece por el aumento en la entropía que acompaña al mezclado*. Por consiguiente, se formará una disolución a menos que las interacciones soluto-soluto o disolvente-disolvente sean demasiado fuertes en comparación con las interacciones soluto-disolvente.



$\blacktriangle$  **Figura 13.6** Formación de una disolución homogénea entre  $\text{CCl}_4$  y  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  cuando se retira una barrera que separaba los dos líquidos. La disolución de (b) tiene un carácter más desordenado, o aleatorio, que los líquidos individuales antes de formarse la disolución (a).

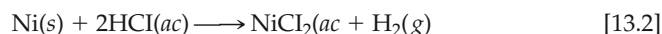




▲ **Figura 13.7** (a) Níquel metálico y ácido clorhídrico. (b) El níquel reacciona lentamente con el ácido clorhídrico para formar  $\text{NiCl}_2(ac)$  y  $\text{H}_2(g)$ . (c) Se obtiene  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cuando la disolución de (b) se evapora a sequedad.

### Formación de disoluciones y reacciones químicas

En todas nuestras explicaciones de las disoluciones, debemos tener cuidado de distinguir entre el proceso físico de formación de una disolución y las reacciones químicas que dan lugar a una disolución. Por ejemplo, el níquel metálico se disuelve al entrar en contacto con una disolución de ácido clorhídrico porque se efectúa la reacción química siguiente:



En este caso, la forma química de la sustancia que se está disolviendo ha cambiado, de Ni a  $\text{NiCl}_2$ . Si la disolución se evapora a sequedad, se recuperará  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s)$ , no Ni(s) (Figura 13.7 ▲). En contraste, cuando  $\text{NaCl}(s)$  se disuelve en agua, no hay reacción química. Si la disolución se evapora a sequedad, se recuperará el  $\text{NaCl}$ . En este capítulo nos concentraremos en disoluciones de las cuales el soluto se puede recuperar inalterado de la disolución.



### Una perspectiva más detallada Hidratos

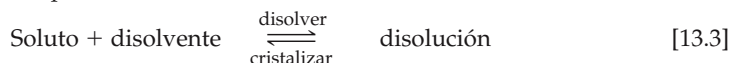
Es común que queden iones hidratados en sales cristalinas que se obtienen por evaporación del agua de soluciones acuosas. Como ejemplos comunes podemos citar  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [cloruro de hierro(III) hexahidratado] y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [sulfato de cobre(II) pentahidratado]. El  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  consiste en iones  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  y iones  $\text{Cl}^-$ ; el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  consiste en iones  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  y iones  $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ . Las moléculas de agua también pueden ocupar posiciones de la red cristalina que no están asociadas específicamente a un catión o a un anión. El  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cloruro de bario dihidratado) es un ejemplo. Los compuestos como  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que contienen una sal y agua combinados en proporciones definidas, se denominan *hidratos*; el agua asociada a ellos se llama *agua de hidratación*. En la figura 13.8 ► se muestra un ejemplo de un hidrato y la sustancia anhidra (sin agua) correspondiente.



▲ **Figura 13.8** Muestras de cloruro de cobalto(II) hexahidratado,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (izquierda) y  $\text{CoCl}_2$  anhidro (derecha).

## 13.2 Disoluciones saturadas y solubilidad

A medida que un soluto sólido comienza a disolverse en un disolvente, la concentración de partículas de soluto en la disolución aumenta, y lo mismo sucede con la probabilidad de que choquen con la superficie del sólido (Figura 13.9 ►). Tal choque podría hacer que la partícula quedara otra vez unida al sólido. Este proceso, que es lo opuesto al proceso de disolución, se denomina **crystalización**. Por tanto, en una disolución que está en contacto con soluto no disuelto se dan dos procesos opuestos. Esta situación se representa en la ecuación 13.3 utilizando una flecha doble:



Si las velocidades de estos procesos opuestos se igualan, no habrá ya un aumento neto en la cantidad de soluto en disolución. Se establece un equilibrio dinámico similar al que vimos en la Sección 11.5 entre los procesos de evaporación y condensación.

Una disolución que está en equilibrio con soluto no disuelto está **saturada**. No se disolverá soluto adicional si se agrega a una disolución saturada. La cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente se conoce como **solubilidad** de ese soluto. Por ejemplo, la solubilidad del NaCl en agua a 0°C es de 35.7 g por 100 mL de agua. Ésta es la cantidad máxima de NaCl que se puede disolver en agua para dar una disolución estable, en equilibrio, a esa temperatura.

Si disolvemos menos soluto del necesario para formar una disolución saturada, la disolución está **insaturada** (no saturada). Así, una disolución que contiene sólo 10.0 g de NaCl en 100 mL de agua a 0°C está insaturada porque en ella se puede disolver más soluto.

En condiciones apropiadas, a veces es posible formar disoluciones que contienen una cantidad de soluto mayor que la necesaria para formar una disolución saturada. Decimos que tales disoluciones están **sobresaturadas**. Por ejemplo, podemos disolver mucho más acetato de sodio ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) en agua a temperaturas altas que a temperaturas bajas. Si preparamos una disolución de acetato de sodio a alta temperatura y luego la enfriamos lentamente, todo el soluto podría permanecer disuelto aunque la solubilidad disminuye al bajar la temperatura. Puesto que las moléculas de soluto de una disolución sobresaturada están presentes en una concentración mayor que su concentración de equilibrio, tales disoluciones son inestables. Las disoluciones supersaturadas (sobresaturadas) existen más o menos por la misma razón que existen los líquidos sobreenfriados (Sección 11.4): para que haya crystalización, las moléculas o iones de soluto deben acomodarse correctamente para formar cristales. La adición de un cristal pequeño del soluto (un cristal semilla) proporciona un patrón para la crystalización del soluto en exceso y da lugar a una disolución saturada en contacto con sólido en exceso (Figura 13.10 ▼).



▲ **Figura 13.9** Disolución en la que está presente un exceso de soluto iónico. Los iones de la superficie están pasando continuamente a la disolución como especies hidratadas, mientras que iones hidratados de la disolución se están depositando en las superficies del soluto. En el equilibrio, en una solución saturada, los dos procesos se efectúan con la misma rapidez.



(a)



(b)



(c)

▲ **Figura 13.10** El acetato de sodio forma fácilmente disoluciones sobresaturadas en agua. (a) Cuando se agrega un cristal semilla de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , el  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en exceso se crystaliza de la disolución, como se aprecia en (b) y (c).

## 13.3 Factores que afectan la solubilidad

El grado en que una sustancia se disuelve en otra depende de la naturaleza tanto del soluto como del disolvente. También depende de la temperatura y, al menos en el caso de los gases, de la presión. Consideremos estos factores más a fondo.

### Interacciones soluto-disolvente

Un factor que determina la solubilidad es la tendencia natural de las sustancias a mezclarse (la tendencia de los sistemas hacia el desorden). Sin embargo, si ésta fuera la única consideración, cabría esperar que todas las sustancias se disolvieran totalmente unas en otras. Obviamente, no sucede así. Entonces, ¿qué otros factores intervienen? Como vimos en la Sección 13.1, las fuerzas de atracción relativas entre las moléculas de disolvente y el soluto también desempeñan papeles muy importantes en el proceso de disolución.

Aunque la tendencia hacia el desorden y a las diversas interacciones de las partículas de soluto y disolvente influyen en la determinación de la solubilidad, generalmente podemos entender mejor el proceso si nos concentramos en la interacción del soluto y el disolvente. Los datos de la tabla 13.2 ◀, por ejemplo, muestran que la solubilidad de diversos gases simples en agua aumenta al incrementarse la masa molecular o la polaridad. Las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y del disolvente son principalmente fuerzas de dispersión de London, las cuales aumentan al incrementarse el tamaño y la masa de las moléculas del gas. ∞ (Sección 11.2) Por tanto, los datos indican que la solubilidad de los gases en agua aumenta al incrementarse la atracción entre el soluto (gas) y el disolvente (agua). En general, si los demás factores son comparables, *cuanto mayores sean las atracciones entre el soluto y las moléculas de disolvente, mayor será la solubilidad.*

Como resultado de las atracciones dipolo-dipolo favorables entre moléculas de disolvente y de soluto, *los líquidos polares suelen disolverse fácilmente en disolventes polares.* El agua no sólo es polar, sino que también puede formar puentes de hidrógeno. ∞ (Sección 11.2) Por tanto, las moléculas polares, y en especial las que pueden formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, suelen ser solubles en agua. Por ejemplo, la acetona, una molécula polar cuya fórmula estructural se muestra en seguida, se mezcla en todas proporciones con agua. La acetona tiene un enlace C=O muy polar y pares no enlazantes de electrones en el átomo de O, los cuales pueden formar puentes de hidrógeno con el agua.



Acetona

Los pares de líquidos, como el acetona y el agua, que se mezclan en todas proporciones son **miscibles**, y los que no se disuelven uno en el otro son **inmiscibles**. La gasolina, que es una mezcla de hidrocarburos, y el agua son inmiscibles. Los hidrocarburos son sustancias no polares debido a varios factores: los enlaces C—C no son polares, los enlaces C—H casi no son polares y las moléculas tienen una forma lo bastante simétrica como para cancelar buena parte de los débiles dipolos de enlace C—H. La atracción entre las moléculas polares del agua y las moléculas no polares del hidrocarburo no es lo bastante fuerte como para permitir la formación de una disolución. *Los líquidos no polares suelen ser insolubles en líquidos polares.* Por ello, el hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) no se disuelve en agua.

La serie de compuestos de la tabla 13.3 ► pone de manifiesto que los líquidos polares tienden a disolverse en otros líquidos polares y los líquidos no polares tienden a

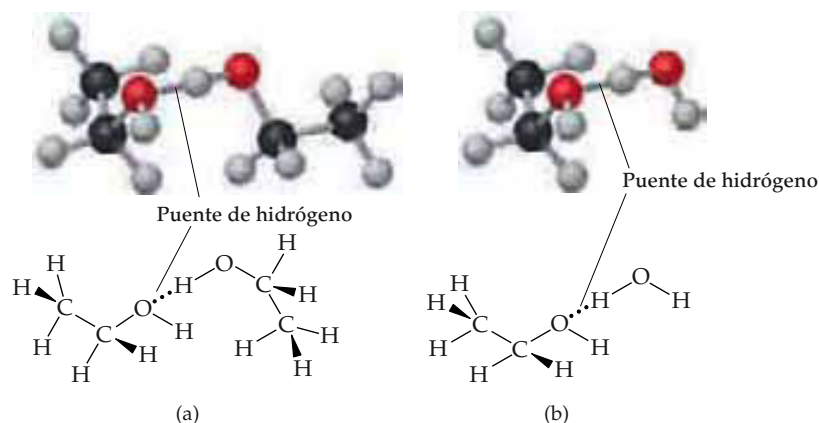
**TABLA 13.2** Solubilidades de gases en agua a 20°C, con una presión del gas de 1 atm

Gas	Solubilidad (M)
N <sub>2</sub>	0.69 × 10 <sup>-3</sup>
CO	1.04 × 10 <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub>	1.38 × 10 <sup>-3</sup>
Ar	1.50 × 10 <sup>-3</sup>
Kr	2.79 × 10 <sup>-3</sup>

TABLA 13.3 Solubilidades de algunos alcoholes en agua y en hexano

Alcohol	Solubilidad en H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	Solubilidad en C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
CH <sub>3</sub> OH (metanol)	∞	0.12
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (etanol)	∞	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (propanol)	∞	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (butanol)	0.11	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (pentanol)	0.030	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (hexanol)	0.0058	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (heptanol)	0.0008	∞

<sup>a</sup> Expresado en mol de alcohol/100 g de disolvente a 20°C. El símbolo de infinito indica que el alcohol es totalmente miscible con el disolvente.

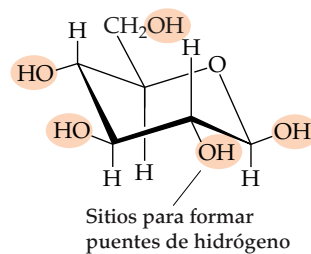


▲ **Figura 13.11** Interacciones de puentes de hidrógeno entre las moléculas de etanol (a) y entre el etanol y el agua (b).

disolverse en otros líquidos no polares. Todos estos compuestos orgánicos contienen el grupo OH unido a un átomo de C. Los compuestos orgánicos con esta característica molecular se llaman *alcoholes*. El enlace O—H no sólo es polar, sino que también puede formar puentes de hidrógeno. Por ejemplo, las moléculas de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas de agua y también entre sí (Figura 13.11 ▲). El resultado es que las fuerzas soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente no son apreciablemente distintas dentro de una mezcla de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH y H<sub>2</sub>O. No hay un cambio apreciable en el entorno de las moléculas al mezclarse. Por ello, el aumento en el desorden que acompaña al mezclado desempeña un papel importante en la formación de la disolución. Así, el etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) y el agua son totalmente miscibles.

El número de átomos de carbono de un alcohol afecta su solubilidad en agua. Al aumentar la longitud de la cadena de carbono, el grupo polar OH se convierte en una parte cada vez más pequeña de la molécula, y ésta se comporta cada vez más como un hidrocarburo. La solubilidad del alcohol en agua disminuye de manera acorde. Por otra parte, la solubilidad del alcohol en un disolvente no polar como el hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) aumenta al incrementarse la longitud de la cadena hidrocarbonada no polar.

Una forma de mejorar la solubilidad de una sustancia en agua es aumentar el número de grupos polares que contiene. Por ejemplo, si el número de grupos OH a lo largo de la cadena de carbono de un soluto aumenta, hay más formación de puentes de hidrógeno entre ese soluto y el agua, y la solubilidad aumenta. La glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), tiene cinco grupos OH en un esqueleto de seis carbonos, y esto hace a la molécula muy soluble en agua (83 g se disuelven en 100 mL de agua a 17.5°C). La molécula de glucosa se muestra en la figura 13.12 ►.



▲ **Figura 13.12** Estructura de la glucosa. Observe que los grupos OH capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua se destacan en la “superficie” de la molécula.

El estudio de diferentes combinaciones de disolventes y solutos como las que se mencionaron en los párrafos anteriores, ha dado pie a una generalización importante: *las sustancias con fuerzas de atracción intermoleculares similares suelen ser mutuamente solubles*. Esta generalización suele expresarse simplemente como “*lo similar disuelve a lo similar*”. Las sustancias no polares tienden a ser solubles en disolventes no polares; los solutos iónicos y polares suelen ser solubles en disolventes polares. Los sólidos de red como el diamante y el cuarzo son insolubles en disolventes tanto polares como no polares a causa de las intensas fuerzas de enlace dentro del sólido.



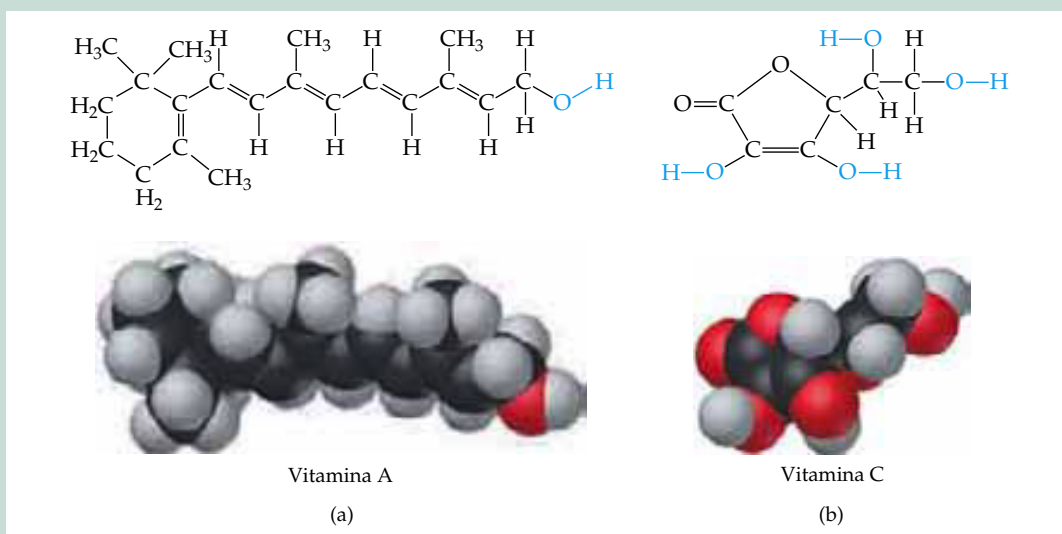
### Química y vida Vitaminas solubles en grasas y en agua

Las vitaminas tienen estructuras químicas singulares que afectan su solubilidad en las diferentes partes del cuerpo humano. Las vitaminas B y C son solubles en agua, por ejemplo, mientras que las vitaminas A, D, E y K son solubles en disolventes no polares y en los tejidos grasos del cuerpo (que son no polares). A causa de su solubilidad en agua, las vitaminas B y C no se almacenan en cantidades apreciables en el cuerpo, y es preciso incluir en la dieta diaria alimentos que contienen estas vitaminas. En contraste, las vitaminas solubles en grasas se almacenan en cantidades suficientes para impedir la aparición de enfermedades causadas por deficiencias vitamínicas, aun después de que una persona ha subsistido durante un periodo prolongado con una dieta deficiente en vitaminas.

Los diferentes patrones de solubilidad de las vitaminas solubles en agua y las solubles en grasas se pueden explicar en términos de las estructuras de las moléculas. Las estructuras químicas de la vitamina A (retinol) y la vitamina C (ácido ascórbico) se muestran en la figura 13.13 ▼. Observe que la molécula de vitamina A es un alcohol con una cadena muy larga de carbonos. Puesto que el grupo OH es una porción muy pequeña de la molécula, ésta se asemeja a los alcoholes de cadena larga que vimos en la tabla 13.3. Esta vitamina casi no es polar. En contraste, la molécula de vitamina C es más

pequeña y tiene más grupos OH que pueden formar puentes de hidrógeno con agua. La molécula se parece un poco a la de la glucosa, que vimos antes. Es una sustancia más polar.

La Procter & Gamble Company introdujo recientemente un sustituto de las grasas que no tiene calorías, llamado *olestra*<sup>TM</sup>, en 1998. Esta sustancia, que se forma por la combinación de una molécula de azúcar con ácidos grasos, es estable a altas temperaturas, y por tanto, puede utilizarse en lugar de aceites vegetales en la preparación de patatas fritas, frituras de maíz y productos similares. Aunque sabe a aceite vegetal, el compuesto pasa a través del aparato digestivo humano sin metabolizarse, y por tanto no aporta calorías a la dieta. Sin embargo, su uso ha generado cierta controversia. Puesto que *olestra* consiste en moléculas grandes similares a las de las grasas, absorbe las vitaminas liposolubles (como las A, D, E y K) así como otros nutrientes (como los carotenos) y los transporta a través del aparato digestivo hasta sacarlos del cuerpo. Quienes están en contra del uso de este producto se preocupan porque, a pesar de que los alimentos que lo contienen se fortificarían con las vitaminas que podrían perderse, las consecuencias a largo plazo de un consumo regular de *olestra* podrían ser perjudiciales.



▲ **Figura 13.13** (a) Estructura molecular de la vitamina A, una vitamina soluble en grasas. La molécula se compone en su mayor parte de enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno, así que casi es no polar. (b) Estructura molecular de la vitamina C, una vitamina soluble en agua. Obsérvense los grupos OH y otros átomos de oxígeno en la molécula, que pueden interactuar con las moléculas de agua formando puentes de hidrógeno.

**EJERCICIO TIPO 13.1**

Prediga si cada una de las sustancias siguientes tiene mayor probabilidad de ser soluble en tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ , o en agua:  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{I}_2$ .

**Solución**

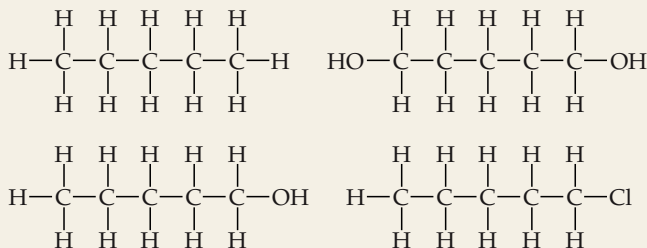
**Análisis:** Nos dan dos disolventes, uno no polar ( $\text{CCl}_4$ ) y uno polar ( $\text{H}_2\text{O}$ ), y nos piden determinar cuál será el mejor disolvente para cada soluto de una lista.

**Estrategia:** Si examinamos las fórmulas de los solutos, podremos predecir si son iónicos o moleculares. En el caso de los moleculares, podemos predecir si son polares o no polares. Luego, aplicaremos la idea de que el disolvente no polar será mejor para los solutos no polares, mientras que el disolvente polar es mejor para los solutos iónicos y polares.

**Resolución:** El  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  es un hidrocarburo, así que es molecular y no polar. El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , un compuesto que contiene un metal y no metales, es iónico; el  $\text{HCl}$ , una molécula diatómica que contiene dos no metales con diferente electronegatividad, es polar; el  $\text{I}_2$ , una molécula diatómica con átomos de la misma electronegatividad, es no polar. Por tanto, predecimos que el  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  e  $\text{I}_2$  serán más solubles en el  $\text{CCl}_4$  (no polar) que en  $\text{H}_2\text{O}$  (polar), mientras que el agua será el mejor disolvente para el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{HCl}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

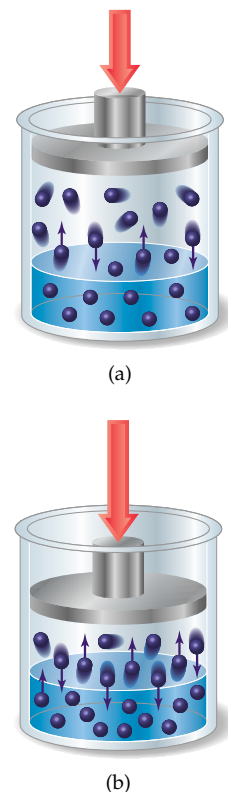
Ordene las sustancias siguientes de la menos a la más soluble en agua:



**Respuesta:**  $\text{C}_5\text{H}_{12} < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} < \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$  (en orden de menor a mayor polaridad y capacidad para formar puentes de hidrógeno)

**Efectos de presión**

Las solubilidades de los sólidos y líquidos no acusan un efecto apreciable de la presión, mientras que la solubilidad de un gas en cualquier disolvente aumenta al incrementar la presión del gas sobre el disolvente. Podemos entender el efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas si consideramos el equilibrio dinámico que se ilustra en la figura 13.14. Supongamos que tenemos una sustancia gaseosa distribuida entre las fases gaseosa y de disolución. Cuando se establece el equilibrio, la rapidez con que moléculas del gas entran en la disolución es igual a la rapidez con que moléculas del soluto escapan de la disolución para entrar en la fase gaseosa. Las flechas pequeñas de la figura 13.14(a) representan las velocidades de estos procesos opuestos. Supongamos ahora que ejercemos una presión adicional sobre el pistón y comprimimos el gas sobre la disolución, como se muestra en la figura 13.14(b). Si reducimos el volumen a la mitad de su valor original, la presión del gas habrá aumentado a cerca del doble de su valor original. Así, la frecuencia con que moléculas del gas chocan con la superficie para entrar en la fase de disolución aumentará, y la solubilidad del gas en la disolución aumentará hasta que se vuelva a establecer un equilibrio; es decir, la solubilidad aumenta hasta que la rapidez con que las moléculas del gas, entran en la disolución, es igual a la rapidez con que las moléculas del soluto escapan del disolvente. Por tanto, *la solubilidad del gas aumenta en proporción directa a su presión parcial sobre la disolución.*



▲ **Figura 13.14** Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas. Cuando se aumenta la presión, como en (b), aumenta la rapidez con que las moléculas de gas entran en la disolución. La concentración de las moléculas de soluto en equilibrio aumenta proporcionalmente con la presión.

La relación entre la presión y la solubilidad de un gas se expresa con una sencilla ecuación llamada **ley de Henry**:

$$S_g = kP_g \quad [13.4]$$

Aquí,  $S_g$  es la solubilidad del gas en la fase de disolución (por lo regular expresada como molaridad),  $P_g$  es la presión parcial del gas sobre la disolución, y  $k$  es una constante de proporcionalidad llamada *constante de la ley de Henry*, diferente para cada par soluto-disolvente. La constante también varía con la temperatura. Por ejemplo, la solubilidad de  $N_2$  gaseoso en agua a  $25^\circ\text{C}$  y  $0.78$  atm de presión es de  $5.3 \times 10^{-4} M$ . Entonces, la constante de la ley de Henry para el  $N_2$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  está dada por  $(5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L})/0.78 \text{ atm} = 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{atm}$ . Si se duplica la presión parcial del  $N_2$ , la ley de Henry predice que la solubilidad en agua a  $25^\circ\text{C}$  también se duplicará, a  $1.06 \times 10^{-3} M$ .

Los embotelladores aprovechan el efecto de la presión sobre la solubilidad al producir bebidas carbonatadas como la cerveza y muchas bebidas gaseosas. Estos productos se embotellan bajo una presión de dióxido de carbono un poco mayor que 1 atm. Cuando las botellas se abren al aire, la presión parcial del  $\text{CO}_2$  sobre la disolución se reduce. Por tanto, la solubilidad del  $\text{CO}_2$  disminuye y el  $\text{CO}_2$  se desprende de la disolución como burbujas (Figura 13.15 ◀).



Ejercicios con el CD-ROM  
Ley de Henry  
(Henry's Law)



▲ **Figura 13.15** Cuando abrimos una bebida carbonatada, salen burbujas de  $\text{CO}_2$  de la disolución porque se reduce la presión parcial de  $\text{CO}_2$  sobre la disolución.

### EJERCICIO TIPO 13.2

Calcule la concentración de  $\text{CO}_2$  en una bebida gaseosa que se embotella bajo una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 4.0 atm sobre el líquido a  $25^\circ\text{C}$ . La constante de la ley de Henry para el  $\text{CO}_2$  en agua a esta temperatura es de  $3.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}\cdot\text{atm}$ .

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Nos dan la presión parcial de  $\text{CO}_2$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ , y la constante de la ley de Henry,  $k$ . Con esta información, podemos aplicar la ley de Henry, ecuación 13.4, para calcular la solubilidad,  $S_{\text{CO}_2}$ .

**Resolución:**  $S_{\text{CO}_2} = kP_{\text{CO}_2} = (3.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}\cdot\text{atm})(4.0 \text{ atm}) = 0.12 \text{ mol/L} = 0.12 M$

**Comprobación:** Las unidades son correctas para la solubilidad, y la respuesta tiene dos cifras significativas, lo cual es congruente tanto con la presión parcial del  $\text{CO}_2$  como con el valor de la constante de la ley de Henry.



## Química y vida Gases de la sangre y buceo profundo

Puesto que la solubilidad de los gases aumenta al incrementar la presión, los buceadores que respiran aire comprimido (Figura 13.16 ▶) deben preocuparse por la solubilidad de los gases en su sangre. Aunque los gases no son muy solubles en el nivel del mar, sus solubilidades pueden volverse apreciables a grandes profundidades donde las presiones parciales son mayores. Por ello, quienes bucean a grandes profundidades deben ascender lentamente para evitar que los gases disueltos se desprendan rápidamente de la sangre y otros fluidos del cuerpo. Estas burbujas afectan los impulsos nerviosos y dan lugar a la afección conocida como "enfermedad del buzo" o enfermedad por descompresión, que es dolorosa y puede ser fatal. El nitrógeno es el gas más problemático porque es el que tiene la presión parcial más alta en el aire y porque sólo puede eliminarse a través del sistema respiratorio. El oxígeno, en cambio, se consume en el metabolismo.

Quienes bucean a profundidad a veces sustituyen helio por el nitrógeno del aire que respiran, porque el helio tiene una solubilidad mucho más baja en los fluidos biológicos que el  $N_2$ . Por ejemplo, los buceadores que trabajan a una profundidad de 100 ft experimentan una presión aproximada de 4 atm. A esta presión, una mezcla de 95% de helio y 5% de oxígeno da una presión parcial de oxígeno de aproximadamente 0.2 atm, que es la presión parcial del  $O_2$  en el aire normal a 1 atm. Si la presión parcial del oxígeno es demasiado

alta, se reduce el deseo de respirar, no se elimina  $\text{CO}_2$  del cuerpo y se presenta envenenamiento por  $\text{CO}_2$ . Cuando su concentración en el cuerpo es excesiva, el dióxido de carbono actúa como neurotoxina, e interfiere la conducción nerviosa y la transmisión de impulsos nerviosos.



▲ **Figura 13.16** Los buceadores que usan gases comprimidos deben preocuparse por la solubilidad de los gases en la sangre.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

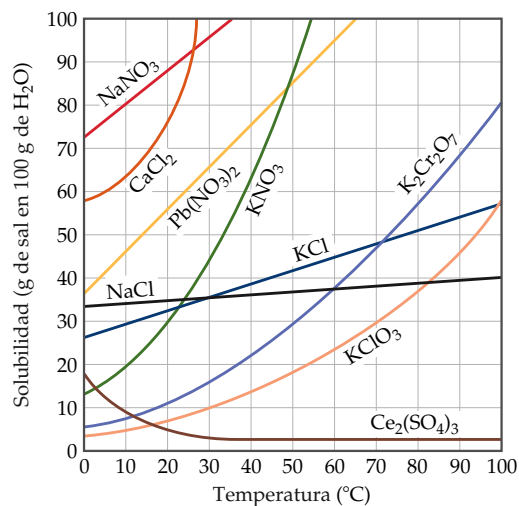
Calcule la concentración de  $\text{CO}_2$  en una bebida gaseosa después de que la botella se abre y se equilibra a  $25^\circ\text{C}$  bajo una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de  $3.0 \times 10^{-4}$  atm.

**Respuesta:**  $9.3 \times 10^{-6}$  M

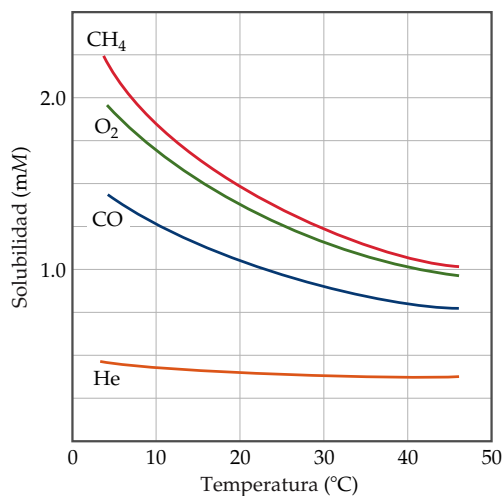
**Efectos de la temperatura**

La solubilidad de la mayor parte de los solutos sólidos en agua aumenta al incrementarse la temperatura de la disolución. En la figura 13.17 ▼ se muestra este efecto sobre la solubilidad de varias sustancias iónicas en agua. Observe que, en general, la solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura. Sin embargo, hay unas cuantas excepciones a esta regla, como se observa con el  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ , cuya curva de solubilidad tiende hacia abajo al aumentar la temperatura.

En contraste con los solutos sólidos, la solubilidad de los gases en agua disminuye al aumentar la temperatura (Figura 13.18 ▼). Si calentamos un vaso de agua fría de la llave, se observarán burbujas de aire en el interior del vaso. De forma similar, las bebidas carbonatadas pierden  $\text{CO}_2$  si se les permite calentarse; al aumentar la temperatura de la disolución, la solubilidad del  $\text{CO}_2$  disminuye y  $\text{CO}_2(\text{g})$  escapa de la disolución. La menor solubilidad del  $\text{O}_2$  en agua al aumentar la temperatura es uno de los efectos de la contaminación térmica de lagos y ríos. El efecto es mucho más grave en los lagos profundos porque el agua caliente es menos densa que el agua fría, y por ello tiende a permanecer sobre el agua fría, en la superficie. Esta situación impide la disolución de oxígeno en las capas más profundas y afecta la respiración de todos los organismos acuáticos que necesitan oxígeno. Los peces pueden asfixiarse y morir en estas condiciones.



▲ **Figura 13.17** Solubilidades de varios compuestos iónicos en agua en función de la temperatura.



▲ **Figura 13.18** Solubilidades de varios gases en agua en función de la temperatura. Observe que las solubilidades se dan en milimoles por litro (mmol/L) para una presión total constante de 1 atm en la fase gaseosa.

**13.4 Formas de expresar la concentración**

La concentración de una disolución se puede expresar cualitativa o cuantitativamente. Se emplean los términos *diluida* y *concentrada* para describir una disolución cualitativamente. Una disolución con una concentración relativamente baja de soluto se describe como diluida; una con una concentración elevada se describe como concentrada. Usamos varias formas de expresar la concentración en términos cuantitativos, y veremos cuatro de ellas en esta sección: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad.



### Porcentaje en masa, ppm y ppb

Una de las expresiones cuantitativas más sencillas de la concentración es el **porcentaje en masa** de un componente en una disolución, dado por

$$\% \text{ en masa del componente} = \frac{\text{masa del componente en disoln}}{\text{masa total de disoln}} \times 100 \quad [13.5]$$

donde hemos abreviado *disolución* como “disoln”. Así, una disolución de ácido clorhídrico que tiene 36% de HCl en masa contiene 36 g de HCl por cada 100 g de disolución.

A menudo expresamos la concentración de una disolución muy diluida en **partes por millón (ppm)**, que se definen como

$$\text{ppm del componente} = \frac{\text{masa del componente en disoln}}{\text{masa total de disoln}} \times 10^6 \quad [13.6]$$

Una disolución cuya concentración de soluto es de 1 ppm contiene 1 g de soluto por cada millón ( $10^6$ ) de gramos de disolución o, lo que es equivalente, 1 mg de soluto por kilogramo de disolución. Dado que la densidad del agua es de 1 g/mL, 1 kg de una disolución acuosa diluida tiene un volumen muy cercano a 1 L. Entonces, 1 ppm también corresponde a 1 mg de soluto por litro de disolución. Las concentraciones máximas aceptables de sustancias tóxicas o carcinogénicas a menudo se expresan en ppm. Por ejemplo, la concentración máxima permisible de arsénico en agua potable en Estados Unidos es de 0.010 ppm, esto es, 0.010 mg de arsénico por litro de agua.

En el caso de soluciones aún más diluidas, se usan **partes por billón (ppb)**. Una concentración de 1 ppb representa 1 g de soluto por billón (estadounidense, igual a  $10^9$ ) gramos de disolución, o 1 microgramo ( $\mu\text{g}$ ) de soluto por litro de disolución. Así, la concentración permisible de arsénico en el agua potable se puede expresar como 10 ppb.

#### EJERCICIO TIPO 13.3

(a) Se prepara una disolución disolviendo 13.5 g de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) en 0.100 kg de agua. Calcule el porcentaje en masa de soluto en esta disolución. (b) Se determinó que una muestra de 2.5 g de aguas freáticas contenía  $5.4 \mu\text{g}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Calcule la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en partes por millón.

**Solución** (a) **Análisis y estrategia:** Nos dan el número de gramos de soluto (13.5 g) y el número de gramos de disolvente (0.100 kg = 100 g). Calculamos el porcentaje en masa con la ecuación 13.5. La masa de la disolución es la suma de la masa de soluto (glucosa) y la masa de disolvente (agua).

**Resolución:**

$$\% \text{ en masa de glucosa} = \frac{\text{masa de glucosa}}{\text{masa de disoln}} \times 100 = \frac{13.5 \text{ g}}{13.5 \text{ g} + 100 \text{ g}} \times 100 = 11.9\%$$

**Comentario:** El porcentaje en masa del agua en esta disolución es  $(100 - 11.9)\% = 88.1\%$ .

(b) **Análisis y estrategia:** Nos dan el número de microgramos de soluto. Dado que  $1 \mu\text{g}$  es  $1 \times 10^{-6}$  g,  $5.4 \mu\text{g} = 5.4 \times 10^{-6}$  g. Calculamos las partes por millón empleando la ecuación 13.6.

**Resolución:**

$$\text{ppm} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disoln}} \times 10^6 = \frac{5.4 \times 10^{-6} \text{ g}}{2.5 \text{ g}} \times 10^6 = 2.2 \text{ ppm}$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) Calcule el porcentaje en masa de NaCl en una disolución que contiene 1.50 g de NaCl en 50.0 g de agua. (b) Una disolución blanqueadora comercial contiene 3.62% en masa de hipoclorito de sodio, NaOCl. Calcule la masa de NaOCl en una botella que contiene 2500 g de disolución blanqueadora.

**Respuestas:** (a) 2.91%; (b) 90.5 g de NaOCl

## Fracción molar, molaridad y molalidad

A menudo utilizamos expresiones de concentración basadas en el número de moles de uno o más componentes de la disolución. Las tres que usamos más comúnmente son fracción molar, molaridad y molalidad.

Recordemos (Sección 10.6), que la *fracción molar* de un componente de una disolución está dada por

$$\text{Fracción molar del componente} = \frac{\text{moles del componente}}{\text{total de moles de todos los componentes}} \quad [13.7]$$

Es común usar el símbolo  $X$  para denotar fracción molar, con un subíndice que indica el componente de interés. Por ejemplo, la fracción molar de HCl en una disolución de ácido clorhídrico se denotaría con  $X_{\text{HCl}}$ . Así, una disolución que contiene 1.00 mol de HCl (36.5 g) y 8.00 moles de agua (144 g) tiene una fracción molar de HCl de  $X_{\text{HCl}} = (1.00 \text{ mol}) / (1.00 \text{ mol} + 8.00 \text{ mol}) = 0.111$ . Las fracciones molares no tienen unidades porque las unidades en el numerador y en el denominador se cancelan. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una disolución debe ser igual a 1. Así, en la disolución acuosa de HCl,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1.000 - 0.111 = 0.889$ . Las fracciones molares son muy útiles para trabajar con gases, como vimos en la Sección 10.6, pero su utilidad es limitada cuando se trabaja con disoluciones líquidas.

En la Sección 4.5 vimos que la *molaridad* ( $M$ ) de un soluto en una disolución se define como

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disoln}} \quad [13.8]$$



Ejercicios con el CD-ROM  
Cálculo de molaridad  
(Molarity Calculation)

Por ejemplo, si disolvemos 0.500 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en suficiente agua para tener 0.250 L de disolución, ésta tendrá una concentración de  $(0.500 \text{ mol}) / (0.250 \text{ L}) = 2.00 \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La molaridad es muy útil para relacionar el volumen de una disolución con la cantidad de soluto que contiene, como vimos al estudiar las titulaciones. [☞ \(Sección 4.6\)](#)

La **molalidad** de una disolución, denotada por  $m$ , es un concepto que no hemos visto en capítulos anteriores. Esta medida de la concentración se define como el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente:

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}} \quad [13.9]$$

Así pues, si preparamos una disolución mezclando 0.200 moles de NaOH (40.0 g) y 0.500 kg de agua (500 g), la concentración de la disolución será  $(0.200 \text{ mol}) / (0.500 \text{ kg}) = 0.400 \text{ m}$  (es decir, 0.400 molal) de NaOH.

Las definiciones de molaridad y molalidad son lo bastante parecidas como para que sea fácil confundirlas. La molaridad se define en términos del *volumen* de disolución, mientras que la molalidad depende de la *masa* de disolvente. Si el disolvente es agua, la molalidad y la molaridad de una disolución diluida son casi iguales numéricamente, porque 1 kg de disolvente es casi lo mismo que 1 L de disolución, y 1 kg de la disolución tiene un volumen de cerca de 1 L.

La molalidad de una disolución dada no varía con la temperatura porque las masas no varían con la temperatura. La molaridad, en cambio, sí cambia con la temperatura porque la expansión o contracción de la disolución altera su volumen. Por ello, suele preferirse la molalidad para expresar la concentración de una disolución que se usa dentro de un intervalo amplio de temperaturas.

**EJERCICIO TIPO 13.4**

Se prepara una disolución disolviendo 4.35 g de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) en 25.0 mL de agua. Calcule la molalidad de la glucosa en la disolución.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Para calcular la molalidad, debemos determinar el número de moles de soluto (glucosa) y el número de kilogramos del disolvente (agua). Usamos la masa molar de  $C_6H_{12}O_6$  para convertir gramos a moles. Usamos la densidad del agua para convertir mililitros a kilogramos. La molalidad es el número de moles de soluto divididos entre el número de kilogramos de disolvente (Ecuación 13.9).

**Resolución:** Usamos la masa molar de la glucosa, 180.2 g/mol, para convertir gramos en moles:

$$\text{Mol } C_6H_{12}O_6 = (4.35 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left( \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) = 0.0241 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Puesto que la densidad del agua es de 1.00 g/mL, la masa de disolvente es (25.0 mL)(1.00 g/mL) = 25.0 g = 0.0250 kg. Por último, usamos la ecuación 13.9 para obtener la molalidad:

$$\text{Molalidad de } C_6H_{12}O_6 = \frac{0.0241 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{0.0250 \text{ kg } H_2O} = 0.964 \text{ m}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la molalidad de una disolución que se preparó disolviendo 36.5 g de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) en 425 g de tolueno ( $C_7H_8$ ).

**Respuesta:** 0.670 m

**Conversión de unidades de concentración**

Hay ocasiones en que se requiere conocer la concentración de una disolución en varias unidades distintas. Es posible interconvertir las unidades de concentración como se hace en los EJERCICIOS TIPO 13.5 y 13.6.

**EJERCICIO TIPO 13.5**

Una disolución de ácido clorhídrico contiene 36% en masa de HCl. (a) Calcule la fracción molar de HCl en la disolución. (b) Calcule la molalidad del HCl en la disolución.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Al convertir unidades de concentración basadas en la masa o los moles de soluto y disolvente (porcentaje en masa, fracción molar y molalidad), resulta útil suponer cierta masa total de disolución. Supongamos que tenemos exactamente 100 g de disolución. Puesto que la disolución tiene 36% en masa de HCl, contiene 36 g de HCl y  $(100 - 36) \text{ g} = 64 \text{ g}$  de  $H_2O$ . Debemos convertir gramos de soluto (HCl) en moles para calcular la fracción molar o la molalidad. Debemos convertir gramos de disolvente ( $H_2O$ ) en moles para calcular fracciones molares, y en kilogramos para calcular la molalidad.

**Resolución:** (a) Para calcular la fracción molar del HCl, convertimos las masas de HCl y  $H_2O$  en moles y luego usamos la ecuación 13.7:

$$\text{Moles HCl} = (36 \text{ g HCl}) \left( \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} \right) = 0.99 \text{ mol HCl}$$

$$\text{Moles } H_2O = (64 \text{ g } H_2O) \left( \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \right) = 3.6 \text{ mol } H_2O$$

$$X_{HCl} = \frac{\text{moles HCl}}{\text{moles } H_2O + \text{moles HCl}} = \frac{0.99}{3.6 + 0.99} = \frac{0.99}{4.6} = 0.22$$

(b) Para calcular la molalidad del HCl en la disolución, utilizamos la ecuación 13.9. Ya calculamos el número de moles de HCl en la parte (a), y la masa de disolvente es de 64 g = 0.064 kg.

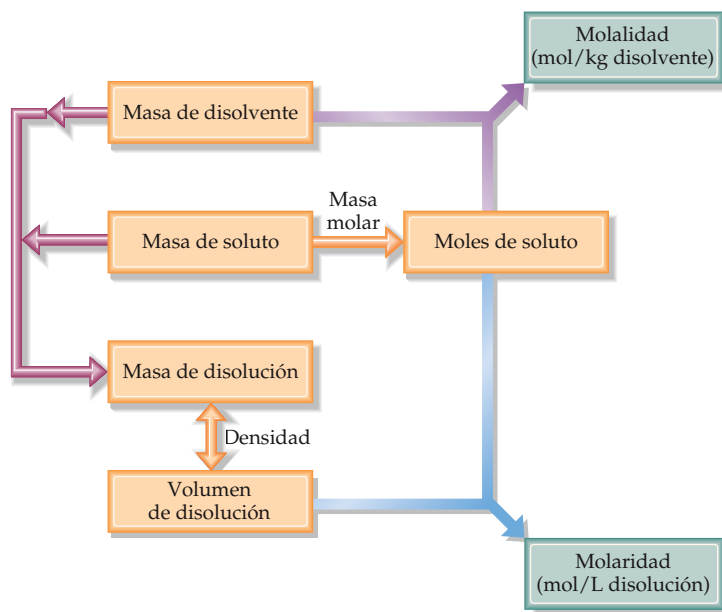
$$\text{Molalidad de HCl} = \frac{0.99 \text{ mol HCl}}{0.064 \text{ kg } H_2O} = 15 \text{ m}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Una disolución blanqueadora comercial contiene 3.62% en masa de NaOCl en agua. Calcule (a) molalidad y (b) la fracción molar de NaOCl en la disolución.

**Respuestas:** (a)  $0.505 m$ ; (b)  $9.00 \times 10^{-3}$

Para interconvertir molalidad y molaridad, necesitamos conocer la densidad de la disolución. La figura 13.19 ▼ bosqueja el cálculo de la molaridad y la molalidad de una disolución a partir de la masa de soluto y la masa de disolvente. La masa de la disolución es la suma de las masas de disolvente y de soluto. El volumen de la disolución puede calcularse de su masa y densidad.



◀ **Figura 13.19** Diagrama que resume el cálculo de la molalidad y la molaridad a partir de la masa de soluto, la masa de disolvente y la densidad de la disolución.

**EJERCICIO TIPO 13.6**

La densidad de una disolución que contiene 5.0 g de tolueno ( $C_7H_8$ ) y 225 g de benceno es de  $0.876 \text{ g/mL}$ , calcule la molaridad de la disolución.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** La molaridad de una disolución es el número de moles de soluto dividido entre el número de litros de disolución (Ecuación 13.8). El número de moles de soluto ( $C_7H_8$ ) se calcula a partir del número de gramos y la masa molar. El volumen de la disolución se obtiene a partir de la masa de la disolución (masa de disolvente + masa de soluto =  $225 \text{ g} + 5.0 \text{ g} = 230 \text{ g}$ ) y su densidad.

**Resolución:** El número de moles de soluto es

$$\text{Moles } C_7H_8 = (5.0 \text{ g } C_7H_8) \left( \frac{1 \text{ mol } C_7H_8}{92 \text{ g } C_7H_8} \right) = 0.054 \text{ mol}$$

Utilizamos la densidad de la disolución para convertir la masa de disolución en volumen:

$$\text{Mililitros de disoln} = (230 \text{ g}) \left( \frac{1 \text{ mL}}{0.876 \text{ g}} \right) = 263 \text{ mL}$$

La molaridad es moles de soluto por litro de disolución:

$$\text{Molaridad} = \left( \frac{\text{moles } C_7H_8}{\text{litro de disoln}} \right) = \left( \frac{0.054 \text{ mol } C_7H_8}{263 \text{ mL disoln}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL disoln}}{1 \text{ L disoln}} \right) = 0.21 \text{ M}$$

**Comprobación:** La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Si redondeamos moles a 0.05 y litros a 0.25 obtenemos una molaridad de

$$(0.05 \text{ mol}) / (0.25 \text{ L}) = 0.2 \text{ M}$$

Las unidades de nuestra respuesta (mol/L) son correctas, y la respuesta tiene dos cifras significativas, que son las que tenía la masa de soluto.

**Comentario:** Dado que la masa de disolvente (0.225 kg) y el volumen de la disolución (0.263 L) tienen una magnitud similar, la molaridad y la molalidad también tienen una magnitud similar:

$$(0.054 \text{ mol C}_7\text{H}_8)/(0.225 \text{ kg de disolvente}) = 0.24 \text{ m}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

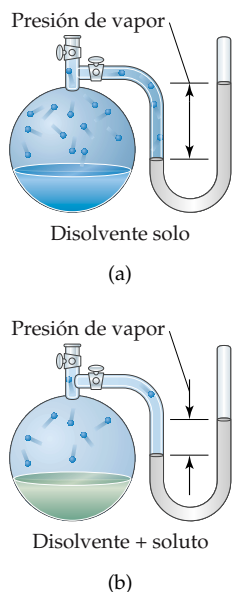
Una disolución que contiene masas iguales de glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) y agua tiene una densidad de 1.10 g/mL. Calcule (a) la molalidad del glicerol; (b) la fracción molar del glicerol; (c) la molaridad del glicerol en la disolución.

**Respuestas:** (a) 10.9 m; (b)  $X_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = 0.163$ ; (c) 5.97 M

## 13.5 Propiedades coligativas

Algunas propiedades físicas de las disoluciones presentan diferencias importantes respecto a las del disolvente puro. Por ejemplo, el agua pura se congela a  $0^\circ\text{C}$ , pero las disoluciones acuosas se congelan a temperaturas más bajas. Añadimos etilenglicol al agua del radiador de los automóviles como anticongelante, para bajar el punto de congelación de la disolución. Esto también hace que el punto de ebullición de la disolución se eleve por encima del agua pura, lo que permite el funcionamiento del motor a temperaturas más altas.

El abatimiento del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición son ejemplos de propiedades físicas de las disoluciones que dependen de la *cantidad* (concentración) pero no del *tipo* o la *identidad* de las partículas de soluto. Tales propiedades se denominan **propiedades coligativas**. (*Coligativo* significa “que depende de la colección”; las propiedades coligativas dependen del efecto colectivo del número de partículas de soluto.) Además del abatimiento del punto de fusión y la elevación del punto de ebullición, hay otras dos propiedades coligativas: la reducción de la presión de vapor y la presión osmótica. Al examinar cada una, fijémonos en cómo la concentración del soluto afecta la propiedad en comparación con el disolvente puro.



▲ **Figura 13.20** La presión de vapor sobre una disolución formada por un disolvente volátil y un soluto no volátil (b) es más baja que la del disolvente solo (a). El grado de abatimiento de la presión de vapor al agregar soluto depende de la concentración del soluto.

### Abatimiento de la presión de vapor

En la sección 11.5 vimos que un líquido en un recipiente cerrado establece un equilibrio con su vapor. Cuando se llega a ese equilibrio, la presión que el vapor ejerce se denomina *presión de vapor*. Una sustancia sin presión de vapor apreciable es *no volátil*, mientras que la que muestra una presión de vapor es *volátil*.

Si comparamos las presiones de vapor de diversos disolventes con las de sus disoluciones, vemos que la adición de un soluto no volátil a un disolvente siempre baja la presión de vapor. Este efecto se ilustra en la figura 13.20 ◀. El grado en que un soluto no volátil abate la presión de vapor es proporcional a su concentración. Esta relación se expresa con la **ley de Raoult**, que dice que la presión parcial ejercida por el vapor de disolvente sobre una disolución,  $P_A$ , es igual al producto de la fracción molar del disolvente en la disolución,  $X_A$ , y la presión de vapor del disolvente puro:

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad [13.10]$$

Por ejemplo, la presión de vapor del agua es de 17.5 torr a  $20^\circ\text{C}$ . Imaginemos que mantenemos la temperatura constante mientras agregamos glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) al agua de modo que la disolución resultante tiene  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.800$  y  $X_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0.200$ . Según la ecuación 13.10, la presión de vapor del agua sobre la disolución será el 80.0% de aquella sobre agua pura:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = (0.800)(17.5 \text{ torr}) = 14.0 \text{ torr}$$

Dicho de otro modo, la presencia del soluto no volátil reduce la presión de vapor del disolvente volátil en  $17.5 \text{ torr} - 14.0 \text{ torr} = 3.5 \text{ torr}$ .

La ley de Raoult predice que, al aumentar la fracción molar de las partículas de soluto no volátil en una disolución, la presión de vapor sobre la disolución se reduce. De hecho, la reducción en la presión de vapor depende de la concentración total de partículas de soluto, sean moléculas o iones. Recordemos que el abatimiento de la presión de vapor es una propiedad coligativa, así que depende de la concentración de partículas de soluto y no de su identidad. No obstante, en nuestras aplicaciones de la ley de Raoult, nos limitaremos a solutos que no sólo no son volátiles, sino que tampoco son electrólitos. Consideraremos los efectos de sustancias volátiles sobre la presión de vapor en el recuadro “Una perspectiva más detallada” de esta sección, y veremos los efectos de los electrólitos cuando hablemos de puntos de congelación y puntos de ebullición.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Elevación del punto de ebullición y abatimiento del punto de congelación  
(**Boiling Point Elevation and Freezing Point Depression**)



### Una perspectiva más detallada Disoluciones ideales con dos o más componentes volátiles

A veces las disoluciones tienen dos o más componentes volátiles. Por ejemplo, la gasolina es una disolución compleja que contiene varias sustancias volátiles. Para entender mejor tales mezclas, consideremos una disolución ideal que contiene dos componentes, A y B. Las presiones parciales de los vapores de A y B sobre la disolución están dadas por la ley de Raoult:

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad \text{y} \quad P_B = X_B P_B^\circ$$

La presión de vapor total sobre la disolución es la suma de las presiones parciales de los componentes volátiles:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Consideremos, por ejemplo, una mezcla de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) y tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) que contiene 1.0 mol de benceno y 2.0 mol de tolueno ( $X_{\text{ben}} = 0.33$  y  $X_{\text{tol}} = 0.67$ ). A  $20^\circ\text{C}$ , las presiones de vapor de las sustancias puras son

$$\text{Benceno:} \quad P_{\text{ben}}^\circ = 75 \text{ torr}$$

$$\text{Tolueno:} \quad P_{\text{tol}}^\circ = 22 \text{ torr}$$

Por tanto, las presiones parciales del benceno y el tolueno sobre la disolución son

$$P_{\text{ben}} = (0.33)(75 \text{ torr}) = 25 \text{ torr}$$

$$P_{\text{tol}} = (0.67)(22 \text{ torr}) = 15 \text{ torr}$$

La presión de vapor total es

$$P_{\text{total}} = 25 \text{ torr} + 15 \text{ torr} = 40 \text{ torr}$$

Así pues, el vapor es más rico en el componente más volátil, benceno. La fracción molar del benceno en el vapor está dada por la proporción de su presión de vapor a la presión total (Ecuación 10.15):

$$X_{\text{ben}} \text{ en el vapor} = \frac{P_{\text{ben}}}{P_{\text{total}}} = \frac{25 \text{ torr}}{40 \text{ torr}} = 0.63$$

Aunque el benceno sólo constituye el 33% de las moléculas de la disolución, constituye 63% de las moléculas del vapor.

Cuando las disoluciones ideales están en equilibrio con su vapor, el componente más volátil de la mezcla es relativamente más abundante en el vapor. Este hecho es la base de la técnica de *destilación*, que se emplea para separar, total o parcialmente, mezclas que contienen componentes volátiles. La destilación es el procedimiento por el cual se elabora ilegalmente whiskey con un alambique y por el cual las plantas petroquímicas logran separar el petróleo crudo en gasolina, combustible diesel, aceite lubricante, etcétera (Figura 13.21 ▼). Esta técnica también se usa de forma rutinaria en pequeña escala en el laboratorio. Un aparato de *destilación fraccionada* de diseño especial puede lograr en una sola operación un grado de separación que sería el equivalente de varias destilaciones simples sucesivas.



▲ **Figura 13.21** Torres de destilación industriales, en las que los componentes de una mezcla orgánica volátil se separan según su intervalo de punto de ebullición.

**EJERCICIO TIPO 13.7**

La glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) es un no electrólito no volátil con una densidad de 1.26 g/mL a 25°C. Calcule la presión de vapor a 25°C de una disolución que se preparó agregando 50.0 mL de glicerina a 500.0 mL de agua. La presión de vapor del agua pura a 25°C es de 23.8 torr (Apéndice B).

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Usaremos la ley de Raoult (Ecuación 13.10) para determinar la presión de vapor de una disolución. La fracción molar del disolvente en la disolución,  $X_A$ , es la proporción del número de moles de disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) al total de moles en la disolución (moles de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  + moles de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Resolución:** Para calcular la fracción molar del agua en la disolución, necesitaremos determinar el número de moles de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  y de  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\text{Moles } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = (50.0 \text{ mL } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \left( \frac{1.26 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}{1 \text{ mL } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}{92.1 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} \right) = 0.684 \text{ mol}$$

$$\text{Moles } \text{H}_2\text{O} = (500.0 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}) \left( \frac{1.00 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18.0 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \right) = 27.8 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{mol } \text{H}_2\text{O}}{\text{mol } \text{H}_2\text{O} + \text{mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = \frac{27.8}{27.8 + 0.684} = 0.976$$

Ahora utilizamos la ley de Raoult para calcular la presión de vapor del agua para la disolución:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = (0.976)(23.8 \text{ torr}) = 23.2 \text{ torr}$$

La presión de vapor de la disolución se redujo en 0.6 torr respecto a la del agua pura.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La presión de vapor del agua pura a 110°C es de 1070 torr. Una disolución de etilenglicol y agua tiene una presión de vapor de 1.00 atm a 110°C. Suponiendo que se cumple la ley de Raoult, calcule la fracción molar del etilenglicol en la disolución.

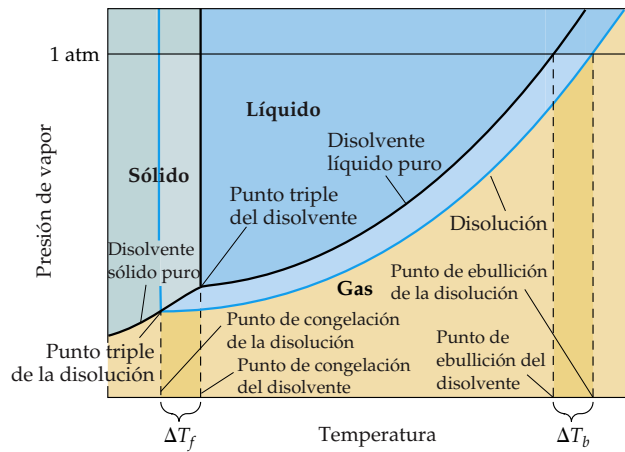
**Respuesta:** 0.290

Un gas ideal obedece la ecuación del gas ideal (Sección 10.4) y una **disolución ideal** obedece la ley de Raoult. Las disoluciones reales se aproximan más al comportamiento ideal cuando la concentración del soluto es baja y cuando el soluto y el disolvente tienen tamaños moleculares semejantes y tipos de interacciones intermoleculares similares.

Muchas disoluciones no obedecen con exactitud la ley de Raoult: no son disoluciones ideales. Si las fuerzas intermoleculares entre el disolvente y el soluto son más débiles que aquellas entre el disolvente y el disolvente y entre el soluto y el soluto, la presión de vapor del disolvente tiende a ser mayor que lo que predice la ley de Raoult. Por otro lado, cuando las interacciones entre el soluto y el disolvente son excepcionalmente fuertes, como podría suceder si existen puentes de hidrógeno, la presión de vapor del disolvente es menor que lo que predice la ley de Raoult. Si bien debemos tener en cuenta tales desviaciones respecto al comportamiento ideal de las disoluciones, nos olvidaremos de ellas durante el resto del capítulo.

**Elevación del punto de ebullición**

En las Secciones 11.5 y 11.6 examinamos las presiones de vapor de sustancias puras y la forma de utilizarlas para construir diagramas de fase. ¿Qué diferencia habrá entre el diagrama de fase de una disolución, y por ende sus puntos de ebullición y de congelación, y el del disolvente puro? La adición de un soluto no volátil abate la presión de vapor de la disolución. Por tanto, como se muestra en la figura 13.22 ►, la curva de presión de vapor de la disolución (línea azul) se desplazará hacia abajo en relación con la curva de presión de vapor del líquido puro (línea negra); a cualquier temperatura dada, la presión de vapor de la disolución es más baja que la del líquido puro. Recordemos que el punto normal de ebullición de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a 1 atm. ∞ (Sección 11.5) En el punto



◀ **Figura 13.22** Diagramas de fase para un disolvente puro y para una disolución de un soluto no volátil. La presión de vapor del disolvente sólido no se altera por la presencia del soluto si el sólido se separa al congelarse y no contiene una concentración significativa de soluto, como suele suceder.

normal de ebullición del líquido puro, la presión de vapor de la disolución es menor que 1 atm (Figura 13.22). Por tanto, se requiere una temperatura más alta para alcanzar una presión de vapor de 1 atm. Entonces, *el punto de ebullición de la disolución es más alto que el del líquido puro*.

El aumento en el punto de ebullición respecto al del disolvente puro,  $\Delta T_b$ , es directamente proporcional al número de partículas de soluto por mol de moléculas de disolvente. Sabemos que la molalidad expresa el número de moles de soluto por 1000 g de disolvente, lo que representa un número fijo de moles de disolvente. Por tanto,  $\Delta T_b$  es proporcional a la molalidad:

$$\Delta T_b = K_b m \quad [13.11]$$

La magnitud de  $K_b$ , que se denomina **constante molar de elevación del punto de ebullición**, depende sólo del disolvente. En la tabla 13.4 ▼ se dan algunos valores típicos para varios disolventes comunes.

En el caso del agua,  $K_b = 0.51^\circ\text{C}/m$ ; por consiguiente, una disolución acuosa 1 *m* de sacarosa o cualquier otra solución acuosa que sea 1 *m* en partículas de soluto no volátiles ebullicirá a una temperatura  $0.51^\circ\text{C}$  más alta que el agua pura. La elevación en el punto de ebullición es proporcional al número de partículas de soluto, sean éstas moléculas o iones. Cuando NaCl se disuelve en agua, se forman dos moles de partículas de soluto (1 mol de  $\text{Na}^+$  y 1 mol de  $\text{Cl}^-$ ) por cada mol de NaCl que se disuelve. Por tanto, una disolución 1 *m* de NaCl es 1 *m* en  $\text{Na}^+$  y 1 *m* en  $\text{Cl}^-$ , o sea que es 2 *m* en partículas de soluto. Por ello, la elevación del punto de ebullición de una disolución acuosa 1 *m* de NaCl es aproximadamente  $(2 m)(0.51^\circ\text{C}/m) = 1^\circ\text{C}$ , dos veces mayor que la de una disolución 1 *m* de un no electrólito como la sacarosa. Por tanto, para predecir correctamente el efecto de un soluto dado sobre el punto de ebullición (o cualquier otra propiedad coligativa), es importante saber si el soluto es un electrólito o un no electrólito.  $\infty$  (Secciones 4.1 y 4.3)

**TABLA 13.4** Constantes molales de elevación del punto de ebullición y abatimiento del punto de congelación

Disolvente	Punto de ebullición normal ( $^\circ\text{C}$ )	$K_b$ ( $^\circ\text{C}/m$ )	Punto de congelación normal ( $^\circ\text{C}$ )	$K_f$ ( $^\circ\text{C}/m$ )
Agua, $\text{H}_2\text{O}$	100.0	0.51	0.0	1.86
Benceno, $\text{C}_6\text{H}_6$	80.1	2.53	5.5	5.12
Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.4	1.22	-114.6	1.99
Tetracloruro de carbono, $\text{CCl}_4$	76.8	5.02	-22.3	29.8
Cloroformo, $\text{CHCl}_3$	61.2	3.63	-63.5	4.68



### Abatimiento del punto de congelación

Cuando una disolución se congela, lo usual es que se separen cristales de disolvente puro; las moléculas de soluto normalmente no son solubles en la fase sólida del disolvente. Por ejemplo, cuando se congelan parcialmente disoluciones acuosas, el sólido que se separa es casi siempre hielo puro. En consecuencia, la parte del diagrama de fase de la figura 13.22 que representa la presión de vapor del sólido es la misma que para el líquido puro. Las curvas de presión de vapor para las fases líquida y sólida se unen en el punto triple.  $\infty$  (Sección 11.6) En la figura 13.22 vemos que el punto triple de la disolución debe estar a una temperatura más baja que en el líquido puro porque la disolución tiene una presión de vapor más baja que el líquido puro.

El punto de congelación de una disolución es la temperatura a la cual se comienzan a formar los primeros cristales de disolvente puro en equilibrio con la disolución. En la Sección 11.6 vimos que la línea que representa el equilibrio sólido-líquido se eleva casi verticalmente a partir del punto triple. Dado que la temperatura de punto triple de la disolución es más baja que la del líquido puro, *el punto de congelación de la disolución también es más bajo que el del líquido puro.*

Al igual que la elevación del punto de ebullición, el abatimiento del punto de congelación,  $\Delta T_f$ , es directamente proporcional a la molalidad del soluto:

$$\Delta T_f = K_f m \quad [13.12]$$

En la tabla 13.4 se dan los valores de  $K_f$ , la **constante molal de abatimiento del punto de congelación**, para varios disolventes comunes. En el caso del agua,  $K_f = 1.86^\circ\text{C}/m$ ; por tanto, una disolución acuosa 1  $m$  de sacarosa, o cualquier otra disolución acuosa que sea 1  $m$  en partículas no volátiles (como NaCl 0.5  $m$ ), se congelará  $1.86^\circ\text{C}$  más abajo que el agua pura. El abatimiento del punto de congelación causado por los solutos explica el empleo de anticongelante en los automóviles (EJERCICIO TIPO 13.8) y de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para fundir el hielo en las carreteras durante el invierno.

#### EJERCICIO TIPO 13.8

El anticongelante para automóviles consiste en etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) un no electrólito no volátil. Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución 25.0% en masa de etilenglicol en agua.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para calcular la elevación del punto de ebullición y el abatimiento del punto de congelación utilizando las ecuaciones 13.11 y 13.2, necesitamos expresar la concentración de la disolución como molalidad. Supongamos, por comodidad, que tenemos 1000 g de disolución. Puesto que la disolución es 25.0% etilenglicol en masa, las masas de etilenglicol y de agua en la disolución son de 250 g y 750 g, respectivamente. Utilizando estas cantidades, podemos calcular la molalidad de la disolución, que usaremos con las constantes molales de elevación del punto de ebullición y abatimiento del punto de congelación (Tabla 13.4) para calcular  $\Delta T_b$  y  $\Delta T_f$ . Sumaremos  $\Delta T_b$  al punto de ebullición y restaremos  $\Delta T_f$  al punto de congelación del disolvente para obtener el punto de ebullición y el punto de congelación de la disolución.

**Resolución:** La molalidad de la disolución se calcula como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Molalidad} &= \frac{\text{moles } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{\text{kilogramos } \text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{250 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{750 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{62.1 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \right) \left( \frac{1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}} \right) \\ &= 5.37 m \end{aligned}$$

Ahora utilizamos las ecuaciones 13.11 y 13.12 para calcular los cambios en los puntos de ebullición y de congelación:

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= K_b m = (0.51^\circ\text{C}/m)(5.37 m) = 2.7^\circ\text{C} \\ \Delta T_f &= K_f m = (1.86^\circ\text{C}/m)(5.37 m) = 10.0^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Por tanto, los puntos de ebullición y de congelación de la disolución son

$$\begin{aligned} \text{Punto de ebullición} &= (\text{p. eb. normal del disolvente}) + \Delta T_b \\ &= 100.0^\circ\text{C} + 2.7^\circ\text{C} = 102.7^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Punto de congelación} &= (\text{p. c. normal del disolvente}) - \Delta T_f \\ &= 0.0^\circ\text{C} - 10.0^\circ\text{C} = -10.0^\circ\text{C} \end{aligned}$$

**Comentario:** Obsérvese que la disolución es líquida en un intervalo más amplio de temperaturas que el disolvente puro.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 0.600 kg de  $\text{CHCl}_3$  y 42.0 g de eucaliptol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ), una sustancia fragante que se encuentra en las hojas de los eucaliptos. (Véase la tabla 13.4.)

**Respuesta:**  $-65.6^\circ\text{C}$

**EJERCICIO TIPO 13.9**

Ordene las disoluciones acuosas siguientes según su punto de congelación esperado:  $\text{CaCl}_2$  0.050 *m*;  $\text{NaCl}$  0.15 *m*;  $\text{HCl}$  0.10 *m*;  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.050 *m*;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  0.10 *m*.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** El punto de congelación más bajo corresponderá a la disolución con la mayor concentración de partículas de soluto. Para determinar la concentración total de partículas de soluto en cada caso, debemos determinar si la sustancia es o no un electrólito, y considerar el número de iones que se forman cuando se disocia.

**Resolución:**  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{HCl}$  son electrólitos fuertes,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es un electrólito débil y  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  es un no electrólito. La molalidad de cada disolución en partículas totales es la siguiente:

$\text{CaCl}_2$  0.050 *m*  $\Rightarrow$  0.050 *m* en  $\text{Ca}^{2+}$  y 0.10 *m* en  $\text{Cl}^-$   $\Rightarrow$  0.15 *m* en partículas

$\text{NaCl}$  0.15 *m*  $\Rightarrow$  0.15 *m* en  $\text{Na}^+$  y 0.15 *m* en  $\text{Cl}^-$   $\Rightarrow$  0.30 *m* en partículas

$\text{HCl}$  0.10 *m*  $\Rightarrow$  0.10 *m* en  $\text{H}^+$  y 0.10 *m* en  $\text{Cl}^-$   $\Rightarrow$  0.20 *m* en partículas

$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.050 *m*  $\Rightarrow$  electrólito débil  $\Rightarrow$  entre 0.050 y 0.10 *m* en partículas

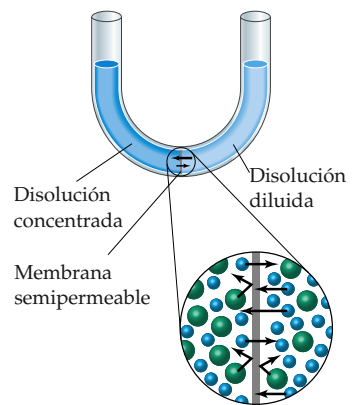
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  0.10 *m*  $\Rightarrow$  no electrólito  $\Rightarrow$  0.10 *m* en partículas

Puesto que los puntos de congelación dependen de la molalidad total de las partículas en disolución, el ordenamiento esperado es:  $\text{NaCl}$  0.15 *m* (punto de congelación más bajo),  $\text{HCl}$  0.10 *m*,  $\text{CaCl}_2$  0.050 *m*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  0.10 *m*,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.050 *m* (punto de congelación más alto).

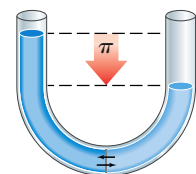
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Cuál de los siguientes solutos producirá la mayor elevación en el punto de ebullición al agregarse a 1 kg de agua: 1 mol de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 2 mol de  $\text{KCl}$  o 3 mol de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )?

**Respuesta:** 2 mol de  $\text{KCl}$ , porque contiene la concentración más alta de partículas, 2 *m*  $\text{K}^+$  y 2 *m*  $\text{Cl}^-$ , lo que da 4 *m* en total.



(a)



(b)

▲ **Figura 13.23** Ósmosis: (a) movimiento neto de un disolvente del disolvente puro o de una disolución con baja concentración de soluto a una disolución con alta concentración de soluto; (b) la ósmosis se detiene cuando la columna de disolución de la izquierda alcanza la altura necesaria para ejercer una presión sobre la membrana suficiente para contrarrestar el movimiento neto del disolvente. En este punto, la disolución de la izquierda está más diluida, pero aún existe una diferencia de concentración entre las dos disoluciones.

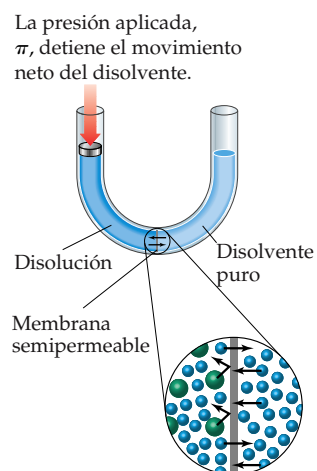
**Ósmosis**

Ciertos materiales, incluidas muchas membranas de sistemas biológicos y sustancias sintéticas como el celofán, son *semipermeables*. Al entrar en contacto con una disolución, estos materiales permiten el paso de algunas moléculas a través de su red de poros diminutos, pero no de otras. Es común que moléculas pequeñas de disolventes como el agua sí puedan pasar, no así moléculas o iones de soluto más grandes.

Consideremos una situación en la que sólo moléculas del disolvente pueden atravesar una membrana. Si tal membrana se coloca entre dos disoluciones con diferente concentración, las moléculas del disolvente se moverán en ambas direcciones a través de la membrana. Sin embargo, la concentración de *disolvente* es más alta en la disolución que contiene menos soluto, que en la más concentrada, así que la tasa de transferencia de disolvente de la disolución menos concentrada a la más concentrada es mayor que en la dirección opuesta. Por tanto, hay un movimiento neto de moléculas de disolvente de la disolución menos concentrada hacia la más concentrada. En este proceso, llamado **ósmosis**, *el movimiento neto del disolvente siempre es hacia la disolución que tiene la concentración más alta de soluto*.

En la figura 13.23(a) ► se muestran dos disoluciones separadas por una membrana semipermeable. El disolvente se mueve a través de la membrana de derecha a izquierda, como si las disoluciones quisieran alcanzar concentraciones iguales. En consecuencia, los niveles del líquido en las dos ramas se vuelven desiguales. En algún momento, la diferencia de presión causada por la diferencia en las alturas del líquido en las dos ramas se hace tan grande que deja de haber un flujo neto de disolvente, como se muestra en la figura 13.23(b). Como alternativa, podríamos aplicar pre-

► **Figura 13.24** La presión aplicada en la rama izquierda del aparato detiene el movimiento neto del disolvente desde el lado derecho de la membrana semipermeable. Esta presión aplicada se denomina presión osmótica de la disolución.



sión a la rama izquierda del aparato, como se muestra en la figura 13.24 ▲, para detener el flujo neto de disolvente. La presión necesaria para evitar la ósmosis es la **presión osmótica**,  $\pi$ , de la disolución. La presión osmótica obedece una ley cuya forma es similar a la ley del gas ideal:  $\pi V = nRT$ , donde  $V$  es el volumen de la disolución,  $n$  es el número de moles de soluto,  $R$  es la constante del gas ideal y  $T$  es la temperatura en la escala Kelvin. A partir de esta ecuación, podemos escribir

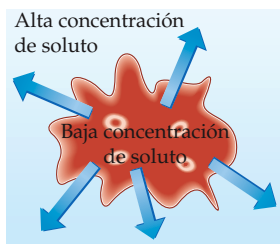
$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = MRT \quad [13.13]$$

donde  $M$  es la molaridad de la disolución.

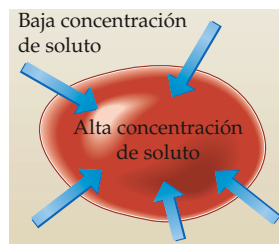
Si dos disoluciones con idéntica presión osmótica se separan con una membrana semipermeable, no habrá ósmosis. Se dice que las dos disoluciones son *isotónicas*. Si una disolución tiene menor presión osmótica, se describe como *hipotónica* respecto a la disolución más concentrada. Decimos que la disolución más concentrada es *hipertónica* respecto a la disolución diluida.

La ósmosis desempeña un papel muy importante en los sistemas vivos. Por ejemplo, las membranas de los glóbulos rojos de la sangre son semipermeables. La colocación de un glóbulo rojo en una disolución que es hipertónica respecto a la disolución intracelular (la que está en el interior de las células) hace que salga agua de la célula, como se muestra en la figura 13.25 ▼. Esto hace que la célula se arrugue, en un proceso denominado *crenación*. Si colocamos la célula en una disolución que es hipotónica respecto al fluido intracelular, penetrará agua en la célula. Esto causa la ruptura de la célula en un proceso llamado *hemólisis*. Las personas que requieren reposición de fluidos corporales o nutrientes y que no se pueden alimentar por vía oral reciben soluciones por infusión intravenosa (o IV), que suministra nutrientes directamente a las venas. Para evitar la crenación o la hemólisis de los glóbulos rojos, las soluciones IV deben ser isotónicas respecto a los fluidos intracelulares de los glóbulos.

► **Figura 13.25** Ósmosis a través de la membrana semipermeable de un glóbulo rojo: (a) crenación causada por el movimiento de agua hacia afuera de la célula; (b) hemólisis causada por movimiento del agua hacia la célula.



(a)



(b)

**EJERCICIO TIPO 13.10**

La presión osmótica promedio de la sangre es de 7.7 atm a 25°C. ¿Qué concentración de glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) será isotónica con la sangre?

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Como nos dan la presión osmótica y la temperatura, podemos despejar la concentración de la ecuación 13.13.

**Resolución:**

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{7.7 \text{ atm}}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298 \text{ K})} = 0.31 \text{ M}$$

**Comentario:** En situaciones clínicas, las concentraciones de las disoluciones generalmente se expresan en términos de porcentaje en masa. El porcentaje en masa de una disolución 0.31 M de glucosa es 5.3%. La concentración de NaCl que es isotónica con la sangre es 0.16 M porque el NaCl se ioniza para formar dos partículas, Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> (una disolución 0.155 M de NaCl es 0.310 M en partículas). Una disolución 0.16 M de NaCl tiene un 0.9% en masa de NaCl. Tal disolución se conoce como disolución salina fisiológica.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la presión osmótica a 20°C de una disolución de sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) 0.0020 M.

**Respuesta:** 0.048 atm, o 37 torr.

Hay muchos ejemplos interesantes de ósmosis. Un pepino colocado en salmuera concentrada pierde agua por ósmosis y se encoge hasta formar un encurtido. Si una zanahoria que se ha marchitado por pérdida de agua a la atmósfera se coloca en agua, el agua penetra en la zanahoria por ósmosis y la legumbre recupera su firmeza. Las personas que comen mucha comida salada experimentan retención de agua en las células y los espacios intercelulares de los tejidos a causa de la ósmosis. La hinchazón resultante se denomina *edema*. El movimiento del agua del suelo hacia dentro de las raíces de las plantas y subsecuentemente hacia las porciones superiores de las plantas se debe al menos en parte a la ósmosis. Las bacterias en carne salada o fruta azucarada pierden agua, se encogen y mueren, así que los alimentos se conservan.

En la ósmosis, el agua pasa de un área de alta concentración de agua (baja concentración de soluto) hacia un área de baja concentración de agua (alta concentración de soluto). Tal movimiento de una sustancia de un área en la que su concentración es alta hacia un área en la que es baja es espontánea. Las células biológicas transportan no sólo agua, sino también otros materiales selectos a través de las membranas de las paredes. Esto permite la entrada de nutrimentos y hace posible la eliminación de materiales de desecho. En algunos casos, las sustancias deben transferirse de un área de baja concentración a una de alta concentración. Este movimiento se denomina *transporte activo* y no es espontáneo, por lo que requiere un gasto de energía por parte de la célula.

**Determinación de la masa molar**

Las propiedades coligativas de las soluciones se pueden aprovechar para determinar experimentalmente la masa molar. Cualquiera de las cuatro propiedades coligativas puede servir para este fin, como se ilustra en los EJERCICIOS TIPO 13.11 y 13.12.

**EJERCICIO TIPO 13.11**

Se preparó una disolución de un no electrólito no volátil desconocido disolviendo 0.250 g en 40.0 g de CCl<sub>4</sub>. El punto de ebullición normal de la disolución resultante aumentó en 0.357°C respecto al disolvente puro. Calcule la masa molar del soluto.



Ejercicios con el CD-ROM  
Determinación de masa molar  
(Determination of Molar Mass)

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Nos dan la elevación de punto de ebullición de la disolución,  $\Delta T_b = 0.357^\circ\text{C}$ , y la tabla 13.4 da  $K_b$  para el disolvente ( $\text{CCl}_4$ ),  $K_b = 5.02^\circ\text{C}/m$ . Por tanto, podemos usar la ecuación 13.11,  $\Delta T_b = K_b m$ , para calcular la molalidad de la disolución. Luego, podemos usar la molalidad y la cantidad de disolvente (40.0 g de  $\text{CCl}_4$ ) para calcular el número de moles de soluto. Por último, la masa molar del soluto es igual al número de gramos por mol, así que dividimos el número de gramos de soluto (0.250 g) entre el número de moles que acabamos de calcular.

**Resolución:** Utilizando la ecuación 13.11, tenemos

$$\text{Molalidad} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.357^\circ\text{C}}{5.02^\circ\text{C}/m} = 0.0711 m$$

Por tanto, la disolución contiene 0.0711 mol de soluto por kilogramo de disolvente. La disolución se preparó con 40.0 g = 0.0400 kg de disolvente ( $\text{CCl}_4$ ). El número de moles de soluto en la disolución es entonces

$$(0.0400 \text{ kg } \text{CCl}_4) \left( 0.0711 \frac{\text{mol soluto}}{\text{kg } \text{CCl}_4} \right) = 2.84 \times 10^{-3} \text{ mol soluto}$$

La masa molar del soluto es el número de gramos por mol de la sustancia:

$$\text{Masa molar} = \frac{0.250 \text{ g}}{2.84 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 88.0 \text{ g/mol}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

El alcanfor ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) funde a  $179.8^\circ\text{C}$ , y tiene una constante de abatimiento del punto de congelación excepcionalmente grande,  $K_f = 40.0^\circ\text{C}/m$ . Si 0.186 g de una sustancia orgánica desconocida se disuelve en 22.01 g de alcanfor líquido, se observa que el punto de congelación de la mezcla es de  $176.7^\circ\text{C}$ . Calcule la masa molar del soluto.

**Respuesta:** 110 g/mol

**EJERCICIO TIPO 13.12**

Se midió la presión osmótica de una disolución acuosa de cierta proteína con el fin de determinar su masa molar. La disolución contenía 3.50 mg de proteína disuelta en suficiente agua para formar 5.00 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución a  $25^\circ\text{C}$  fue de 1.54 torr. Calcule la masa molar de la proteína.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Nos dan la temperatura ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) y la presión osmótica ( $\pi = 1.54 \text{ torr}$ ) y conocemos el valor de  $R$ , así que podemos usar la ecuación 13.13 para calcular la molaridad de la disolución,  $M$ . Para ello, deberemos convertir la temperatura de  $^\circ\text{C}$  a  $\text{K}$  y la presión osmótica de torr a atm. Después, usaremos la molaridad y el volumen de la disolución (5.00 mL) para determinar el número de moles de soluto. Por último, obtendremos la masa molar dividiendo la masa de soluto (3.50 mg) entre el número de moles de soluto.

**Resolución:** Si despejamos la molaridad de la ecuación 13.13, obtenemos

$$\text{Molaridad} = \frac{\pi}{RT} = \frac{(1.54 \text{ torr}) \left( \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \right)}{\left( 0.0821 \frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}} \right) (298 \text{ K})} = 8.28 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Puesto que el volumen de la disolución es de 5.00 mL =  $5 \times 10^{-3} \text{ L}$ , el número de moles de proteína debe ser

$$\text{Moles} = (8.28 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(5.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 4.14 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

La masa molar es el número de gramos por mol de la sustancia. La muestra tiene una masa de 3.50 mg =  $3.50 \times 10^{-3} \text{ g}$ . La masa molar es el número de gramos dividido entre el número de moles:

$$\text{Masa molar} = \frac{\text{gramos}}{\text{moles}} = \frac{3.50 \times 10^{-3} \text{ g}}{4.14 \times 10^{-7} \text{ mol}} = 8.45 \times 10^3 \text{ g/mol}$$

**Comentario:** En vista de la facilidad y exactitud con que pueden medirse presiones pequeñas, las mediciones de presión osmótica son una forma excelente de determinar las masas molares de moléculas grandes.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Una muestra de 2.05 g del plástico poliestireno se disolvió en suficiente tolueno para formar 100 mL de disolución. La presión osmótica de esta disolución fue de 1.21 kPa a  $25^\circ\text{C}$ . Calcule la masa molar del poliestireno.

**Respuesta:**  $4.20 \times 10^4 \text{ g/mol}$



## Una perspectiva más detallada Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos

Las propiedades coligativas de las disoluciones dependen de la concentración total de partículas de soluto, sean las partículas iones o moléculas. Por tanto, cabe esperar que una disolución  $0.100\ m$  de NaCl exhiba un abatimiento del punto de congelación de  $(0.200\ m)(1.86^\circ\text{C}/m) = 0.372^\circ\text{C}$  porque es  $0.100\ m$  en  $\text{Na}^+(\text{ac})$  y  $0.100\ m$  en  $\text{Cl}^-(\text{ac})$ . No obstante, el abatimiento medido del punto de congelación es de sólo  $0.348^\circ\text{C}$ , y la situación es similar en el caso de otros electrólitos fuertes. Por ejemplo, una disolución  $0.100\ m$  de KCl se congela a  $-0.344^\circ\text{C}$ .

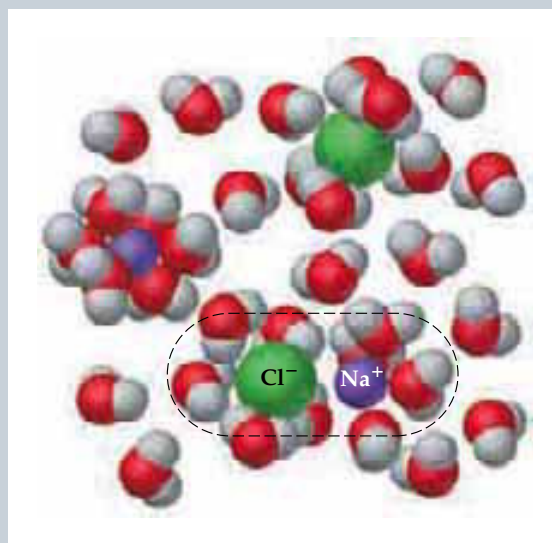
La diferencia entre las propiedades coligativas esperadas y las observadas en el caso de los electrólitos fuertes se debe a las atracciones electrostáticas entre los iones. Mientras los iones se mueven dentro de la disolución, hay choques entre iones de carga opuesta los cuales podrían “pegarse” brevemente. Mientras están juntos, estos iones se comportan como una sola partícula, llamada *par iónico* (Figura 13.26 ►). Esto hace que el número de partículas independientes se reduzca y cause una reducción en el abatimiento del punto de congelación (así como en la elevación del punto de ebullición, la reducción de la presión de vapor y la presión osmótica).

Una medida del grado en que los electrólitos se disocian es el *factor de van't Hoff*,  $i$ . Este factor es la relación entre el valor real de una propiedad coligativa y el valor que se calcula suponiendo que la sustancia es un no electrólito. Por ejemplo, si utilizamos el abatimiento del punto de congelación, tenemos

$$i = \frac{\Delta T_f(\text{medida})}{\Delta T_f(\text{calculada para no electrólito})} \quad [13.14]$$

Podemos determinar el valor ideal de  $i$  de una sal a partir del número de iones por unidad formular. Por ejemplo, para el NaCl, el factor de van't Hoff ideal es 2 porque la sal consiste en un  $\text{Na}^+$  y un  $\text{Cl}^-$  por unidad formular; para el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  es 3, pues la sal se disocia en dos  $\text{K}^+$  y un  $\text{SO}_4^{2-}$ . En ausencia de información acerca del valor real de  $i$  para una disolución, utilizaremos el valor ideal en los cálculos.

En la tabla 13.5 ▼ se dan los factores de van't Hoff para varias sustancias a diferentes diluciones. En estos datos son evidentes dos



▲ **Figura 13.26** Una disolución de NaCl contiene no sólo iones  $\text{Na}^+(\text{ac})$  y  $\text{Cl}^-(\text{ac})$  separados, sino también pares iónicos. El apareamiento de iones se vuelve más común a medida que aumenta la concentración de la disolución.

tendencias. Primero, la dilución afecta el valor de  $i$  en el caso de los electrólitos; cuanto más diluida es la disolución, más se acerca  $i$  al valor ideal o limitante. Así, el grado de apareamiento de iones en las disoluciones de electrólitos disminuye con la dilución. Segundo, cuanto más bajas son las cargas de los iones, menor es la desviación de  $i$  respecto al valor limitante, porque el grado de apareamiento de iones disminuye al reducirse las cargas de los iones. Ambas tendencias son congruentes con los fundamentos de la electrostática: la fuerza de interacción entre partículas cargadas disminuye al aumentar la separación entre ellas y al disminuir sus cargas.

**TABLA 13.5** Factores de van't Hoff para varias sustancias a  $25^\circ\text{C}$

Compuesto	Concentración			Valor limitante
	$0.100\ m$	$0.0100\ m$	$0.00100\ m$	
Sacarosa	1.00	1.00	1.00	1.00
NaCl	1.87	1.94	1.97	2.00
$\text{K}_2\text{SO}_4$	2.32	2.70	2.84	3.00
$\text{MgSO}_4$	1.21	1.53	1.82	2.00

## 13.6 Coloides

Si dispersamos en agua partículas de arcilla finamente dividida, tarde o temprano se asientan a causa de la atracción gravitacional. Las partículas de arcilla dispersadas son mucho más grandes que las moléculas y consisten en muchos miles o incluso millones de átomos. En contraste, las partículas dispersas de una disolución tienen tamaño molecular. Entre estos extremos está la situación en la que las partículas dispersadas son más grandes que las moléculas pero no tan grandes que los compo-

TABLA 13.6 Tipos de coloides

Fase del coloide	Sustancia dispersora ("disolvente")	Sustancia dispersa ("soluto")	Tipo de coloide	Ejemplo
Gas	Gas	Gas	—	Ninguno (todos son soluciones)
Gas	Gas	Líquido	Aerosol	Niebla
Gas	Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsión	Leche
Líquido	Líquido	Sólido	Sol	Pintura
Sólido	Sólido	Gas	Espuma sólida	Malvavisco
Sólido	Sólido	Líquido	Emulsión sólida	Mantequilla
Sólido	Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidrio rubí



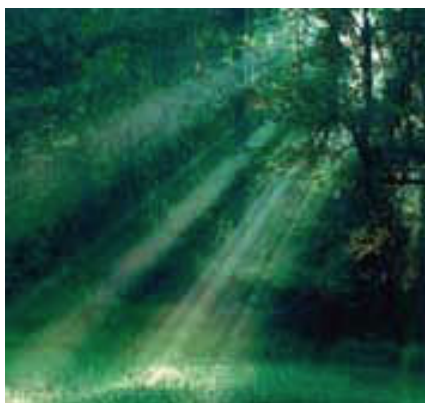
▲ **Figura 13.27** Ilustración del efecto Tyndall. El recipiente de la izquierda contiene una suspensión coloidal; el de la derecha, una disolución. El camino del haz luminoso a través de la suspensión coloidal puede verse claramente porque las partículas coloidales dispersan la luz. Las moléculas de soluto individuales de la disolución no dispersan la luz.

mentos de la mezcla se separan bajo la influencia de la gravedad. Estos tipos intermedios de dispersiones o suspensiones se denominan **dispersiones coloidales** o simplemente **coloides**. Los coloides están en la línea divisoria entre las disoluciones y las mezclas heterogéneas. Al igual que las disoluciones, los coloides pueden ser gases, líquidos o sólidos. En la tabla 13.6 ▲ se dan ejemplos de cada uno.

El tamaño de la partícula dispersa se usa para clasificar una mezcla como coloide. El diámetro de las partículas coloidales varía entre aproximadamente 10 y 2000 Å. Las partículas de soluto son más pequeñas. La partícula coloidal puede consistir en muchos átomos, iones o moléculas, pero también puede ser una sola molécula gigante. Por ejemplo, la molécula de hemoglobina, que transporta oxígeno en la sangre, tiene dimensiones moleculares de  $65 \text{ \AA} \times 55 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$  y un peso molecular de 64,500 uma.

Aunque las partículas coloidales pueden ser tan pequeñas que la dispersión aparece uniforme incluso bajo un microscopio, son lo bastante grandes como para dispersar la luz con gran eficacia. Por consiguiente, la mayor parte de los coloides tiene aspecto turbio u opaco, a menos que estén muy diluidos. (La leche homogeneizada es un coloide.) Además, por el hecho de dispersar la luz, es posible ver un haz de luz que atraviesa una suspensión coloidal, como se muestra en la figura 13.27 ◀. Esta dispersión de la luz por las partículas coloidales, conocido como **efecto Tyndall**, nos permite ver el haz de luz de los faros de un automóvil en un camino polvoriento o la luz solar que atraviesa las copas de los árboles en un bosque [Figura 13.28(a) ▼]. No todas las longitudes de onda se dispersan igualmente. Es por ello que vemos puestas de Sol color rojo brillante cuando está cerca del horizonte y el aire contiene polvo, humo u otras partículas de tamaño coloidal [Figura 13.28(b)].

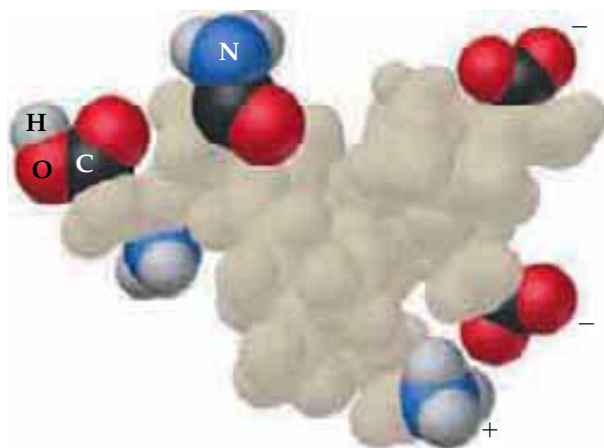
► **Figura 13.28** (a) Dispersión de la luz de sol por partículas coloidales en el aire neblinoso de un bosque. (b) La dispersión de luz por partículas de humo o polvo produce una colorida puesta de Sol.



(a)



(b)



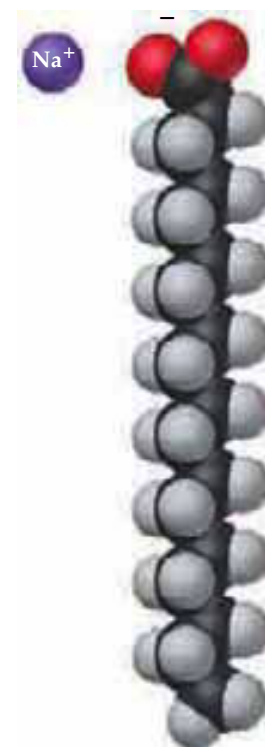
◀ **Figura 13.29** Ejemplos de grupos hidrofílicos en la superficie de una molécula gigante (macromolécula) que ayudan a mantener la molécula suspendida en agua.

### Coloides hidrofílicos e hidrofóbicos

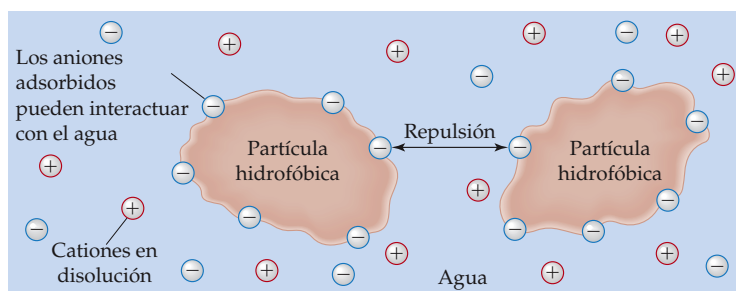
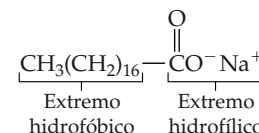
Los coloides más importantes son aquellos en los que el medio dispersor es agua. Es común referirse a tales coloides como **hidrofílicos** (“que aman el agua”) o **hidrofóbicos** (“que detestan el agua”). Los coloides hidrofílicos son más parecidos a las soluciones que estudiamos previamente. En el cuerpo humano, las moléculas extremadamente grandes que constituyen sustancias tan importantes como las enzimas y los anticuerpos se mantienen en suspensión por su interacción con las moléculas de agua circundantes. Las moléculas se pliegan de tal modo que los grupos hidrofóbicos están alejados de las moléculas de agua, en el “interior” de la molécula plegada, mientras que los grupos hidrofílicos, polares, se encuentran en la superficie e interactúan con las moléculas de agua. Estos grupos hidrofílicos generalmente contienen oxígeno o nitrógeno. En la figura 13.29 ▲ se muestran algunos ejemplos.

Los coloides hidrofóbicos sólo se pueden preparar en agua si se estabilizan de alguna forma; de lo contrario, su natural falta de afinidad por el agua hace que se separen de ella. Los coloides hidrofóbicos se pueden estabilizar mediante adsorción de iones en su superficie, como se muestra en la figura 13.30 ▼. (El término *adsorción* se refiere a la adherencia a una superficie, y no es lo mismo que *absorción*, que se refiere al paso hacia el interior, como cuando una esponja absorbe agua.) Estos iones adsorbidos pueden interactuar con el agua y así estabilizar el coloide. Al mismo tiempo, la repulsión mutua entre partículas coloidales con iones adsorbidos que tienen la misma carga evita que las partículas choquen y se hagan más grandes.

Los coloides hidrofóbicos también pueden estabilizarse por la presencia de otros grupos hidrofílicos en sus superficies. Por ejemplo, las gotitas de aceite muy pequeñas son hidrofóbicas y no permanecen suspendidas en agua; más bien, se separan para formar una capa aceitosa en la superficie del agua. La adición de estearato de sodio (cuya estructura se muestra al margen) o de cualquier sustancia similar que tenga un



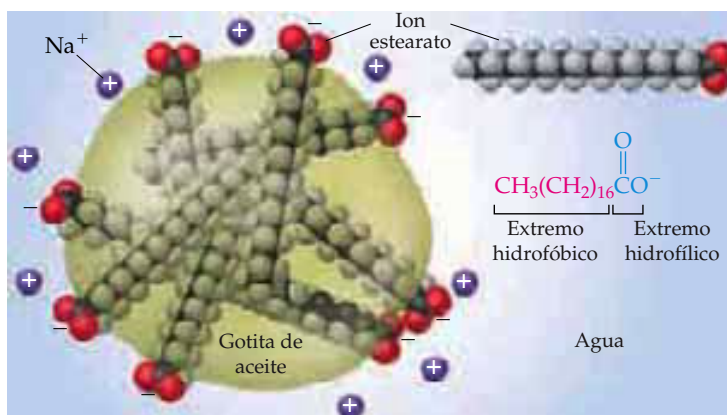
Estearato de sodio



◀ **Figura 13.30** Ilustración esquemática de la estabilización de un coloide hidrofóbico en agua por iones adsorbidos.



► **Figura 13.31** Estabilización de una emulsión de aceite en agua por iones estearato.



Ejercicios con el CD-ROM  
Estearato de sodio  
(Sodium Stearate)

extremo hidrofílico (polar, o cargado) y uno hidrofóbico (no polar) estabiliza una suspensión de aceite en agua. La estabilización es resultado de la interacción de los extremos hidrofóbicos de los iones estearato con la gotita de aceite, y de los extremos hidrofílicos con el agua, como se muestra en la figura 13.31 ▲.

La estabilización de coloides tiene una aplicación interesante en el sistema digestivo. Cuando las grasas de la dieta llegan al intestino delgado, una hormona hace que la vesícula biliar excrete un fluido llamado bilis. Entre los componentes de la bilis hay compuestos que tienen estructuras químicas similares a la del estearato de sodio; es decir, tienen un extremo hidrofílico (polar) y un extremo hidrofóbico (no polar). Estos compuestos emulsionan las grasas presentes en el intestino y hacen posible la digestión y absorción de las vitaminas solubles en grasa a través de la pared intestinal. El término *emulsionar* significa “formar una emulsión”, una suspensión de un líquido en otro (Tabla 13.6). Una sustancia que ayuda a formar una emulsión se denomina agente emulsionante. Si usted lee las etiquetas de alimentos y otros productos, observará que se utilizan diversas sustancias químicas como agentes emulsionantes. Estas sustancias suelen tener un extremo hidrofílico y uno hidrofóbico.

### Eliminación de partículas coloidales

Es común tener que eliminar partículas coloidales de un medio dispersor, como en la eliminación de humo en las chimeneas industriales o de mantequilla de la leche. Dado que las partículas coloidales son muy pequeñas, no se les puede separar por filtración simple. Las partículas coloidales deben agrandarse mediante un proceso llamado *coagulación*. Las partículas más grandes así obtenidas se pueden separar por filtración o dejando que se asienten para separarse del medio dispersor.

El calentamiento o la adición de un electrólito a la mezcla puede causar la coagulación. Al calentarse la dispersión coloidal, aumenta el movimiento de las partículas y por ende el número de choques. Las partículas aumentan de tamaño porque se quedan pegadas después de chocar. La adición de electrólitos causa la neutralización de las cargas superficiales de las partículas y elimina las repulsiones electrostáticas que inhiben su aglomeración. En los lugares en que los ríos desembocan en los océanos u otros cuerpos de agua salada, por ejemplo, la arcilla suspendida en el río se deposita en un delta al mezclarse con los electrólitos del agua salada.

También podemos utilizar membranas semipermeables para separar iones de partículas coloidales porque los iones pueden atravesar la membrana y las partículas coloidales no. Este tipo de separación se denomina *diálisis*, y se utiliza para purificar la sangre en los riñones artificiales. Los riñones se encargan de eliminar de la sangre los productos de desecho del metabolismo. En un riñón artificial, la sangre

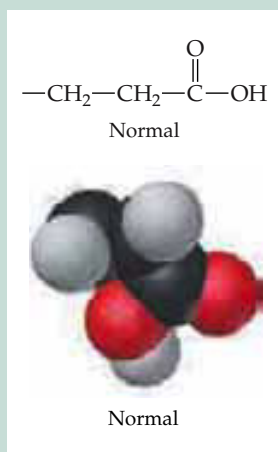
circula a través de un tubo de diálisis sumergido en una disolución lavadora. Dicha disolución es isotónica en iones que deben ser retenidos por la sangre pero carece de los productos de desecho. Así, los desechos salen de la sangre por diálisis, pero no los iones.



### Química y vida Anemia drepanocítica

La sangre contiene una proteína compleja llamada *hemoglobina* que se encarga de transportar oxígeno de los pulmones a otras partes del organismo. En la enfermedad genética conocida como *anemia drepanocítica* o *anemia de células falciformes*, las moléculas de hemoglobina son anormales: tienen menor solubilidad, sobre todo en la forma no oxigenada. En consecuencia, hasta el 85% de la hemoglobina de los glóbulos rojos cristaliza, separándose de la disolución.

La razón por la que la hemoglobina de la anemia drepanocítica es insoluble es un cambio estructural en la cadena lateral de un aminoácido. Las moléculas normales de hemoglobina tienen un aminoácido con la siguiente cadena lateral que se proyecta hacia afuera desde el cuerpo principal de la molécula:



Este grupo de átomos anormal es no polar (hidrofóbico) y su presencia da lugar a la agregación de esta forma defectuosa de la hemoglobina en partículas demasiado grandes como para permanecer suspendidas en fluidos biológicos. Esto distorsiona las células hasta darles una forma de hoz (falciformes), como se muestra en la figura 13.32 ▼. Estos glóbulos bloquean los capilares y causan dolor intenso y un deterioro gradual de los órganos vitales. La enfermedad es hereditaria y si ambos padres llevan los genes defectuosos es muy probable que sus hijos sólo tendrán hemoglobina anormal.



◀ **Figura 13.32** Micrografía electrónica que muestra glóbulos rojos normales y falciformes.

**EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 13: Síntesis de conceptos**

Se prepara 0.100 L de una disolución disolviendo 0.441 g de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  en agua. **(a)** Calcule la presión osmótica de esta disolución a  $27^\circ\text{C}$ , suponiendo que la sal se disocia totalmente en sus iones componentes. **(b)** La presión osmótica informada de esta disolución es de 2.56 atm a  $27^\circ\text{C}$ . Explique por qué es menor que el valor calculado en (a) y calcule el factor de van't Hoff,  $i$ , para el soluto en esta disolución. (Véase el recuadro “Una perspectiva más detallada” de la Sección 13.5, página 511.) **(c)** La entalpía de disolución del  $\text{CaCl}_2$  es  $\Delta H = -81.3 \text{ kJ/mol}$ . Si la temperatura final de la disolución fue de  $27^\circ\text{C}$ , ¿cuál era la temperatura inicial? (Suponga que la densidad de la disolución es de  $1.00 \text{ g/mL}$ , que su calor específico es de  $4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  y que la disolución no cede calor al entorno.)

**Solución (a)** La presión osmótica está dada por la ecuación 13.13,  $\pi = MRT$ . Conocemos la temperatura,  $T = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$  y la constante de los gases,  $R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$ . Podemos calcular la molaridad de la disolución a partir de la masa de  $\text{CaCl}_2$  y el volumen de la disolución:

$$\text{Molaridad} = \left( \frac{0.441 \text{ g CaCl}_2}{0.100 \text{ L}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{111.0 \text{ g CaCl}_2} \right) = 0.0397 \text{ mol CaCl}_2/\text{L}$$

Los compuestos iónicos solubles son electrólitos fuertes.  $\infty$  (Secciones 4.1 y 4.3) Por tanto, el  $\text{CaCl}_2$  consiste en cationes metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y aniones no metálicos ( $\text{Cl}^-$ ). Al disociarse totalmente, cada unidad de  $\text{CaCl}_2$  forma tres iones (uno de  $\text{Ca}^{2+}$  y dos de  $\text{Cl}^-$ ). Por tanto, la concentración total de iones en la disolución es de (3) (0.0397 M) y la presión osmótica es

$$\pi = MRT = (0.119 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300 \text{ K}) = 2.93 \text{ atm}$$

**(b)** Los valores reales de las propiedades coligativas de los electrólitos son más bajos que los calculados, porque las atracciones electrostáticas entre los iones limitan sus movimientos independientes. En este caso, el factor de van't Hoff, que mide el grado en que los electrólitos realmente se disocian en iones individuales, está dado por

$$i = \frac{\pi(\text{medida})}{\pi(\text{calculada para no electrólito})}$$

$$= \frac{2.56 \text{ atm}}{(0.0397 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300 \text{ K})} = 2.62$$

Por tanto, la disolución se comporta como si el  $\text{CaCl}_2$  se hubiera disociado en 2.62 partículas, en vez de las 3 del caso ideal.

**(c)** Si la disolución es 0.0397 M en el  $\text{CaCl}_2$  y tiene un volumen total de 0.100 L, el número de moles de soluto es  $(0.100 \text{ L})(0.0397 \text{ mol/L}) = 0.00397 \text{ mol}$ . Por tanto, la cantidad de calor que se genera al formar la disolución es  $(0.00397 \text{ mol})(-81.3 \text{ kJ/mol}) = -0.323 \text{ kJ}$ . La disolución absorbe este calor, por lo que su temperatura aumenta. La relación entre cambio de temperatura y calor está dada por la ecuación 5.19:

$$q = (\text{calor específico})(\text{gramos})(\Delta T)$$

El calor absorbido por la disolución es  $q = +0.323 \text{ kJ} = 323 \text{ J}$ . La masa de los 0.100 L de disolución es  $(100 \text{ mL})(1.00 \text{ g/mL}) = 100 \text{ g}$  (con 3 cifras significativas). Por tanto, el cambio de temperatura es

$$\Delta T = \frac{q}{(\text{calor específico de la disoln.})(\text{gramos de disoln.})}$$

$$= \frac{323 \text{ J}}{(4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K})(100 \text{ g})} = 0.773 \text{ K}$$

Un kelvin tiene el mismo tamaño que un grado Celsius.  $\infty$  (Sección 1.4) Puesto que la temperatura de la disolución aumenta en  $0.773^\circ\text{C}$ , la temperatura inicial era  $27.0^\circ\text{C} - 0.773^\circ\text{C} = 26.2^\circ\text{C}$ .

## Resumen y términos clave

**Sección 13.1** Se forman disoluciones cuando una sustancia se dispersa de manera uniforme en otra. La interacción atractiva entre las moléculas de disolvente y el soluto se denomina **solvatación**. Si el disolvente es agua, se habla de **hidratación**. La disolución de sustancias iónicas en agua se promueve por la hidratación de los iones separados con moléculas de agua polares.

El cambio de entalpía global al formarse la disolución puede ser positivo o negativo. La formación de disoluciones se favorece tanto por un cambio negativo de entalpía (proceso exotérmico) como por un cambio positivo de **entropía** (aumento en el desorden) del sistema.

**Sección 13.2** El equilibrio entre una disolución saturada y soluto no disuelto es dinámico; el proceso de disolución y el proceso inverso, la **crystalización**, ocurren simultáneamente. En una disolución en equilibrio con soluto no disuelto, los dos procesos tienen la misma rapidez y se dice que la disolución está **saturada**. Si hay menos soluto presente que el necesario para saturar la disolución, se dice que la disolución está **insaturada** (no saturada). Si está presente una concentración de soluto mayor que la de equilibrio, la disolución está **sobresaturada**. Ésta es una condición inestable, y habrá separación de soluto de la disolución si el proceso se inicia con un cristal semilla de soluto. La cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada a una temperatura dada es la **solubilidad** de ese soluto a esa temperatura.

**Sección 13.3** La solubilidad de una sustancia en otra depende de la tendencia natural de los sistemas a volverse más desordenados y de las energías intermoleculares relativas soluto-soluto y disolvente-disolvente, en comparación con las interacciones soluto-disolvente. Los solutos iónicos y polares tienden a disolverse en disolventes polares, y los solutos no polares tienden a disolverse en disolventes no polares ("lo similar disuelve a lo similar"). Los líquidos que se mezclan en todas las proporciones son **miscibles**; los que no se disuelven significativamente unos en otros son **inmiscibles**. Las interacciones de puentes de hidrógeno entre el soluto y el disolvente suelen desempeñar un papel importante en la determinación de la solubilidad; por ejemplo, etanol en agua, cuyas moléculas forman puentes de hidrógeno unas con otras, son miscibles.

La solubilidad de un gas en un líquido generalmente es proporcional a la presión del gas sobre la disolución, expresada por la **ley de Henry**:  $C_g = kP_g$ . La solubilidad de casi todos los solutos sólidos en agua aumenta al incrementarse la temperatura de la disolución. En contraste, la solubilidad de los gases en agua generalmente disminuye al aumentar la temperatura.

**Sección 13.4** La concentración de una disolución se puede expresar cuantitativamente en términos de diversas medidas, que incluyen el **porcentaje en masa** [(masa de soluto/masa de disolución)  $\times 10^2$ ], las **partes por millón (ppm)** [(masa de soluto/masa de disolución)  $\times 10^6$ ], las **partes por billón (ppb)**

[(masa de soluto/masa de disolución)  $\times 10^9$ ] y la fracción molar [(moles de soluto)/(moles de soluto + moles de disolvente)]. La molaridad,  $M$ , se define como moles de soluto por litro de disolución; la **molalidad**,  $m$ , se define como moles de soluto por kg de disolvente. La molaridad se puede convertir a las otras unidades de concentración si se conoce la densidad de la disolución.

**Sección 13.5** Una propiedad física de una disolución que depende de la concentración de partículas de soluto presentes, sin importar la naturaleza del soluto, es una **propiedad coligativa**. Tales propiedades incluyen la reducción de la presión de vapor, el abatimiento del punto de congelación, la elevación del punto de ebullición y la presión osmótica. El abatimiento de la presión de vapor se expresa con la **ley de Raoult**. Una **disolución ideal** obedece la ley de Raoult. Las diferencias entre las fuerzas intermoleculares disolvente-soluto y las fuerzas disolvente-disolvente y soluto-soluto hacen que muchas disoluciones se aparten del comportamiento ideal.

Una disolución que contiene un soluto no volátil tiene un punto de ebullición más alto que el disolvente puro. La **constante molal de elevación del punto de ebullición**,  $K_b$ , representa el aumento en el punto de ebullición de una disolución 1  $m$  en partículas de soluto, en comparación con el disolvente puro. Asimismo, la **constante molal de abatimiento del punto de congelación**,  $K_f$ , mide el abatimiento del punto de congelación de una disolución 1  $m$  en partículas de soluto. Los cambios de temperatura están dados por las ecuaciones  $\Delta T_b = K_b m$  y  $\Delta T_f = K_f m$ . Cuando el NaCl se disuelve en agua, se forman dos moles de partículas de soluto por cada mol de sal disuelta. Por ello, el punto de ebullición se eleva, o el punto de congelación se abate, aproximadamente dos veces más que en el caso de una disolución de un no electrolito con la misma concentración. Consideraciones similares aplican a otros electrolitos fuertes.

La **ósmosis** es el movimiento de moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable desde una disolución menos concentrada a una más concentrada. Este movimiento neto de disolvente da pie a una **presión osmótica**,  $\pi$ , que se puede medir en unidades de presión de gas, como atm (atmósferas). La presión osmótica de una disolución en comparación con el disolvente puro es proporcional a la molaridad de la disolución:  $\pi = MRT$ . La ósmosis es un proceso muy importante en los sistemas vivos, en los que las paredes celulares actúan como membranas semipermeables y permiten el paso del agua pero restringen el paso de componentes iónicos y macromoleculares.

**Sección 13.6** Las partículas que son grandes en la escala molecular pero lo bastante pequeñas como para permanecer suspendidas indefinidamente en un sistema de disolvente forman **coloides**, o **dispersiones coloidales**. Los coloides, que son intermedios entre las soluciones y las mezclas heterogéneas, tienen muchas aplicaciones prácticas. Una propiedad

física útil de los coloides, la dispersión de la luz visible, se conoce como **efecto Tyndall**. Los coloides acuosos se clasifican como **hidrofílicos** o **hidrofóbicos**. Los coloides hidrofílicos son comunes en los organismos vivos, en los que agregados moleculares grandes (enzimas, anticuerpos) permanecen sus-

pendidos porque tienen en su superficie muchos grupos atómicos polares o cargados que interactúan con el agua. Los coloides hidrofóbicos, como los formados por gotas diminutas de aceite, pueden permanecer en suspensión mediante la adsorción de partículas cargadas en sus superficies.

## Ejercicios

### El proceso de disolución

- 13.1** En general, las fuerzas intermoleculares de atracción entre las partículas de disolvente y de soluto deben ser comparables o mayores que las interacciones soluto-soluto, para que se observe una solubilidad apreciable. Explique esta afirmación en términos de los cambios de energía globales durante la formación de disoluciones.
- 13.2** (a) Considerando los aspectos energéticos de las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente, explique por qué el NaCl se disuelve en agua pero no en benceno ( $C_6H_6$ ). (b) ¿Por qué las sustancias iónicas con más alta energía de red suelen ser menos solubles en agua que aquellas con más baja energía de red? (c) ¿Qué factores hacen que un catión esté fuertemente hidratado?
- 13.3** Indique el tipo de interacción soluto-disolvente (Sección 11.2) que debería ser el más importante en cada una de las disoluciones siguientes: (a)  $CCl_4$  en benceno ( $C_6H_6$ ); (b)  $CaCl_2$  en agua; (c) propanol ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ) en agua; (d) HCl en acetonitrilo ( $CH_3CN$ ).
- 13.4** Acomode las disoluciones siguientes en orden de magnitud creciente de la interacción disolvente-soluto, e indique el tipo principal de interacción en cada caso: (a) KCl

en agua; (b)  $CH_2Cl_2$  en benceno ( $C_6H_6$ ); (c) metanol ( $CH_3OH$ ) en agua.

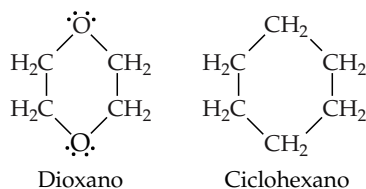
- 13.5** (a) En la ecuación 13.1, ¿cuál de los términos de energía para la disolución de un sólido iónico correspondería a la energía de red? (b) ¿Cuáles términos de energía de esta ecuación siempre son exotérmicos?
- 13.6** El diagrama esquemático del proceso de disolución como la suma neta de tres pasos de la figura 13.4 no muestra las magnitudes relativas de las tres componentes porque éstas varían en cada caso. En el caso de la disolución de  $NH_4NO_3$  en agua, ¿cuál de los tres cambios de entalpía cabe esperar que sea mucho más pequeño que los otros dos? Explique.
- 13.7** Si se mezclan dos líquidos orgánicos no polares como hexano ( $C_6H_{14}$ ) y heptano ( $C_7H_{16}$ ), el cambio de entalpía suele ser muy pequeño. (a) Explique este hecho en términos del diagrama de energía de la figura 13.4. (b) Dado que  $\Delta H_{disoln} < 0$ , explique por qué el hexano y el heptano forman espontáneamente una disolución.
- 13.8** La entalpía de disolución de KBr en agua es de cerca de  $+19.8$  kJ/mol. No obstante, la solubilidad del KBr en agua es relativamente alta. ¿Por qué procede el proceso de disolución a pesar de ser endotérmico?

### Soluciones saturadas; factores que afectan la solubilidad

- 13.9** La solubilidad del  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en agua es de 208 g por 100 g de agua a  $15^\circ C$ . Se forma una disolución de  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en agua a  $35^\circ C$  disolviendo 324 g en 100 g de agua. Si esta disolución se enfría lentamente a  $15^\circ C$ , no se forma precipitado. (a) ¿Qué término describe esta disolución? (b) ¿Qué podría hacerse para iniciar la cristalización? Explique en términos de procesos en el nivel molecular cómo funcionaría el procedimiento sugerido.
- 13.10** La solubilidad de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  en agua a  $20^\circ C$  es de 70 g por 100 mL de agua. (a) Una disolución 1.22 M de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  en agua a  $20^\circ C$ , ¿está saturada, sobresaturada o insaturada? (b) Dada una disolución de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  cuya concentración se desconoce, ¿qué experimento podría realizarse para determinar si la nueva disolución está saturada, sobresaturada o insaturada?
- 13.11** Remitiéndose a la figura 13.17, determine si la adición de 40.0 g de cada uno de los sólidos iónicos siguientes a 100 g de agua a  $40^\circ C$  produce una disolución saturada: (a)  $NaNO_3$ ; (b) KCl; (c)  $K_2Cr_2O_7$ ; (d)  $Pb(NO_3)_2$ .
- 13.12** Remitiéndose a la figura 13.17, determine la masa de cada una de las sales siguientes necesaria para formar una disolución saturada en 250 g de agua a  $30^\circ C$ : (a)  $KClO_3$ ; (b)  $Pb(NO_3)_2$ ; (c)  $Ce_2(SO_4)_3$ .
- 13.13** El agua y el glicerol,  $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$ , son miscibles en todas las proporciones. ¿Qué significa esto?

¿Cómo contribuye el grupo OH del alcohol a esta miscibilidad?

- 13.14** El aceite y el agua son inmiscibles. ¿Qué significa esto? Explíquelo en términos de las características estructurales de sus respectivas moléculas y de las fuerzas entre ellas.
- 13.15** Considere una serie de ácidos carboxílicos cuya fórmula general es  $CH_3(CH_2)_nCOOH$ . ¿Cómo cabría esperar que cambie la solubilidad de estos compuestos en agua y en hexano a medida que  $n$  aumenta? Explique.
- 13.16** (a) ¿Cabe esperar que el ácido esteárico,  $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ , sea más soluble en agua o en tetracloruro de carbono? Explique. (b) ¿Qué cabe esperar que sea más soluble en agua, el ciclohexano o el dioxano? Explique.



- 13.17** ¿Cuál miembro de cada uno de los pares siguientes tiene mayor probabilidad de ser soluble en agua: (a)  $CCl_4$  o  $CaCl_2$ ; (b) benceno ( $C_6H_6$ ) o fenol ( $C_6H_5OH$ )? Explique su respuesta en cada caso.

- 13.18** ¿Cuál miembro de cada uno de los pares siguientes tiene mayor probabilidad de ser soluble en hexano ( $C_6H_{14}$ ): (a) ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ) o glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) (Figura 13.12); (b) ácido propanoico ( $CH_3CH_2COOH$ ) o propanato de sodio ( $CH_3CH_2COONa$ ); (c) HCl o cloruro de etilo ( $CH_3CH_2Cl$ )? Explique en cada caso.
- 13.19** (a) Explique por qué las bebidas carbonatadas deben almacenarse en recipientes sellados. (b) Una vez que se ha abierto el recipiente, ¿por qué mantiene cierta carbonatación cuando se le refrigera?
- 13.20** Explique por qué la presión afecta la solubilidad del  $O_2$  en agua, pero no la del NaCl en agua.
- 13.21** La constante de la ley de Henry para el helio gaseoso en agua a  $30^\circ C$  es de  $3.7 \times 10^{-4} M/atm$ ; la de  $N_2$  a  $30^\circ C$  es de  $6.0 \times 10^{-4} M/atm$ . Si cada uno de estos gases está presente a una presión de 1.5 atm, calcule la solubilidad de cada gas.
- 13.22** La presión parcial del  $O_2$  en aire en el nivel del mar es de 0.21 atm. Utilizando los datos de la tabla 13.2, junto con la ley de Henry, calcule la concentración molar de  $O_2$  en la superficie del agua de un lago en una montaña, que está saturada con aire a  $20^\circ C$  y una presión atmosférica de 665 torr.

### Concentraciones de las disoluciones

- 13.23** (a) Calcule el porcentaje en masa del  $Na_2SO_4$  en una disolución que contiene 11.7 g de  $Na_2SO_4$  en 443 g de agua. (b) Una mena de plata contiene 5.95 g de Ag por tonelada de mineral. Expresé la concentración de plata en ppm.
- 13.24** (a) Calcule el porcentaje en masa de yodo ( $I_2$ ) en una disolución que contiene 0.045 mol de  $I_2$  en 115 g de  $CCl_4$ . (b) El agua de mar contiene 0.0079 g de  $Sr^{2+}$  por kilogramo de agua. Calcule la concentración de  $Sr^{2+}$  medida en ppm.
- 13.25** Se prepara una disolución que contiene 7.5 g de  $CH_3OH$  en 245 g de  $H_2O$ . Calcule (a) la fracción molar de  $CH_3OH$ ; el porcentaje en masa de  $CH_3OH$ ; (c) la molalidad del  $CH_3OH$ .
- 13.26** Se prepara una disolución que contiene 25.5 g de fenol ( $C_6H_5OH$ ) en 495 g de etanol ( $CH_3CH_2OH$ ). Calcule (a) la fracción molar del fenol; (b) el porcentaje en masa de fenol; (c) la molalidad del fenol.
- 13.27** Calcule la molaridad de las disoluciones acuosas siguientes: (a) 10.5 g de  $Mg(NO_3)_2$  en 250.0 mL de disolución; (b) 22.4 g de  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$  en 125 mL de disolución; (c) 25.0 mL de  $HNO_3$  3.50 M diluido a 0.250 L.
- 13.28** Calcule la molaridad de cada una de las disoluciones siguientes: (a) 15.0 g de  $Al_2(SO_4)_3$  en 0.350 L de disolución; (b) 5.25 g de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  en 175 mL de disolución; (c) 35.0 mL de  $H_2SO_4$  9.00 M diluido a 0.500 L.
- 13.29** Calcule la molalidad de cada una de las disoluciones siguientes: (a) 10.5 g de benceno ( $C_6H_6$ ) disuelto en 18.5 g de tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ); (b) 4.15 g de NaCl disuelto en 0.250 L de agua.
- 13.30** (a) ¿Qué molalidad tiene una disolución que se forma disolviendo 1.50 mol de KCl en 16.0 mol de agua? (b) ¿Cuántos gramos de azufre ( $S_8$ ) es preciso disolver en 100.0 g de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) para tener una disolución 0.12 m?
- 13.31** Una disolución de ácido sulfúrico que contiene 571.6 g de  $H_2SO_4$  por litro de disolución tiene una densidad de  $1.329 g/cm^3$ . Calcule (a) el porcentaje en masa; (b) la fracción molar; (c) la molalidad; (d) la molaridad de  $H_2SO_4$  en esta disolución.
- 13.32** El ácido ascórbico (vitamina C,  $C_6H_8O_6$ ), es una vitamina soluble en agua. Una disolución que contiene 80.5 g de ácido ascórbico disuelto en 210 g de agua tiene una densidad de 1.22 g/mL a  $55^\circ C$ . Calcule (a) el porcentaje en masa; (b) la fracción molar; (c) la molalidad; (d) la molaridad del ácido ascórbico en esta disolución.
- 13.33** La densidad del acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) es de 0.786 g/mL, y la densidad del metanol ( $CH_3OH$ ) es de 0.791 g/mL. Se prepara una disolución disolviendo 15.0 mL de  $CH_3OH$  en 90.0 mL de  $CH_3CN$ . (a) Calcule la fracción molar de metanol en la disolución. (b) Calcule la molalidad de la disolución. (c) Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcule la molaridad de  $CH_3OH$  en la disolución.
- 13.34** La densidad del tolueno ( $C_7H_8$ ) es de 0.867 g/mL, y la del tiofeno ( $C_4H_4S$ ) es de 1.065 g/mL. Se prepara una disolución disolviendo 10.0 g de tiofeno en 250.0 mL de tolueno. (a) Calcule la fracción molar de tiofeno en la disolución. (b) Calcule la molalidad de tiofeno en la disolución. (c) Suponiendo que los volúmenes del soluto y del disolvente son aditivos, calcule la molaridad de tiofeno en la disolución.
- 13.35** Calcule el número de moles de soluto que están presentes en cada una de las disoluciones acuosas siguientes: (a) 255 mL de  $CaBr_2$  0.250 M; (b) 50.0 g de KCl 0.150 m; (c) 50.0 g de una disolución que tiene 2.50% en masa de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ).
- 13.36** Calcule el número de moles de soluto que están presentes en cada una de las disoluciones siguientes: (a) 245 mL de  $HNO_3(ac)$  1.50 M; (b) 50.0 g de una disolución acuosa que es 1.25 m en NaCl; (c) 75.0 g de una disolución acuosa que tiene 1.50% en masa de sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ).
- 13.37** Describa cómo prepararía cada una de las disoluciones acuosas siguientes, partiendo de KBr sólido: (a) 0.75 L de KBr  $1.5 \times 10^{-2} M$ ; (b) 125 g de KBr 0.180 m; (c) 1.85 L de una disolución que tiene 12.0% en masa de KBr (la densidad de la disolución es de 1.10 g/mL); (d) una disolución de KBr 0.150 M que contiene apenas suficiente KBr para precipitar 16.0 g de AgBr de una disolución que contiene 0.480 mol de  $AgNO_3$ .
- 13.38** Describa cómo prepararía cada una de las disoluciones acuosas siguientes: (a) 1.50 L de disolución de  $(NH_4)_2SO_4$  0.110 M, partiendo de  $(NH_4)_2SO_4$  sólido; (b) 120 g de una disolución 0.65 m en  $Na_2CO_3$ , partiendo del soluto sólido; (c) 1.20 L de una disolución que tiene 15.0% en masa de  $Pb(NO_3)_2$  (la densidad de la disolución es de 1.16 g/mL), partiendo del soluto sólido; (d) una disolución de HCl 0.50 M que apenas neutralizaría 5.5 g de  $Ba(OH)_2$ , partiendo de HCl 6.0 M.
- 13.39** El amoníaco acuoso concentrado comercial tiene 28% en masa de  $NH_3$  y una densidad de 0.90 g/mL. Calcule la molaridad de esta disolución.
- 13.40** El ácido nítrico acuoso comercial tiene una densidad de 1.42 g/mL y es 16 M. Calcule el porcentaje en masa de  $HNO_3$  en la disolución.
- 13.41** El propilenglicol,  $C_3H_6(OH)_2$ , suele utilizarse en disoluciones anticongelantes para automóviles. Si una disolución acuosa tiene una fracción molar  $X_{C_3H_6(OH)_2} = 0.100$ , calcule (a) el porcentaje en masa de propilenglicol; (b) la molalidad del propilenglicol en la disolución.
- 13.42** La cafeína ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ) es un estimulante presente en el café y el té. Si una disolución de cafeína en cloroformo tiene una concentración de 0.0750 m, calcule (a) el porcentaje en masa de cafeína; (b) la fracción molar de la cafeína.

## Propiedades coligativas

- 13.43** Cite cuatro propiedades de una disolución que dependan de la concentración pero no del tipo de las partículas presentes como soluto. Escriba la expresión matemática que describa cómo cada propiedad depende de la concentración.
- 13.44** El aumento en la concentración de un soluto no volátil en agua, ¿cómo afecta las propiedades siguientes: (a) presión de vapor; (b) punto de congelación; (c) punto de ebullición; (d) presión osmótica?
- 13.45** (a) ¿Qué es una *disolución ideal*? (b) La presión de vapor del agua pura a 60°C es de 149 torr. La presión de vapor del agua sobre una disolución a 60°C que contiene el mismo número de moles de agua que de etilenglicol (un soluto no volátil) es de 67 torr. ¿La disolución es ideal en términos de la ley de Raoult? Explique.
- 13.46** Considere dos disoluciones, una formada por la adición de 10 g de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) a 1 L de agua y otra formada por la adición de 10 g de sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) a 1 L de agua. ¿Las presiones de vapor sobre las dos disoluciones son iguales? ¿Por qué sí o por qué no?
- 13.47** (a) Calcule la presión de vapor del agua sobre una disolución que se prepara añadiendo 15.0 g de lactosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) a 100 g de agua a 338 K. (Los datos de presión de vapor del agua se dan en el Apéndice B.) (b) Calcule la masa de propilenglicol ( $C_3H_8O_2$ ) que se debe agregar a 0.500 kg de agua para reducir la presión de vapor en 4.60 torr a 40°C.
- 13.48** (a) Calcule la presión de vapor del agua sobre una disolución que se preparó disolviendo 35.0 g de glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) en 125 g de agua a 343 K. (La presión de vapor del agua se da en el Apéndice B.) (b) Calcule la masa de etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ) que se debe agregar a 1.00 kg de etanol ( $C_2H_5OH$ ) para reducir su presión de vapor en 10.0 torr a 35°C. La presión de vapor del etanol puro a 35°C es de  $1.00 \times 10^2$  torr.
- [13.49]** A 63.5°C, la presión de vapor del  $H_2O$  es de 175 torr, y la del etanol ( $C_2H_5OH$ ), de 400 torr. Se prepara una disolución mezclando masas iguales de  $H_2O$  y  $C_2H_5OH$ . (a) Calcule la fracción molar de etanol en la disolución. (b) Suponiendo un comportamiento de disolución ideal, calcule la presión de vapor de la disolución a 63.5°C. (c) Calcule la fracción molar de etanol en el vapor que está sobre la disolución.
- [13.50]** A 20°C la presión de vapor del benceno ( $C_6H_6$ ) es de 75 torr, y la de tolueno ( $C_7H_8$ ), de 22 torr. Suponga que el benceno y el tolueno forman una disolución ideal. (a) Determine la composición en fracciones molares de una disolución que tiene una presión de vapor de 35 torr a 20°C. (b) Calcule la fracción molar del benceno en el vapor arriba de la disolución descrita en la parte (a).
- 13.51** (a) ¿Por qué una disolución acuosa 0.10 *m* de NaCl tiene un punto de ebullición más alto que una disolución acuosa 0.10 *m* de  $C_6H_{12}O_6$ ? (b) Calcule el punto de ebullición de cada disolución.
- 13.52** Acomode las disoluciones acuosas siguientes en orden de punto de ebullición creciente: una disolución al 10% de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ), una disolución al 10% de sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) y una disolución al 10% de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ).
- 13.53** Acomode las disoluciones acuosas siguientes en orden de punto de congelación decreciente: glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) 0.040 *m*; KBr 0.020 *m*; fenol ( $C_6H_5OH$ ) 0.030 *m*.
- 13.54** Ordene las disoluciones acuosas siguientes de menor a mayor punto de ebullición: glucosa 0.120 *M*; LiBr 0.050 *M*;  $Zn(NO_3)_2$  0.050 *M*.
- 13.55** Utilizando datos de la tabla 13.4, calcule los puntos de congelación y de ebullición de cada una de las disoluciones siguientes: (a) glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) 0.35 *m* en etanol; (b) 1.58 mol de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) en 14.2 mol de cloroforfo; (c) 5.13 g de KBr y 6.85 g de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) en 255 g de agua.
- 13.56** Utilizando datos de la tabla 13.4, calcule los puntos de congelación y de ebullición de cada una de las disoluciones siguientes: (a) glucosa 0.40 *m* en etanol; (b) 20.0 g de  $C_{10}H_{22}$  en 455 g de  $CHCl_3$ ; (c) 0.45 mol de etilenglicol y 0.15 mol de KBr en 150 g de  $H_2O$ .
- 13.57** Calcule la presión osmótica de una disolución que se forma disolviendo 50.0 mg de aspirina ( $C_9H_8O_4$ ) en 0.250 L de agua a 25°C.
- 13.58** El agua de mar contiene 3.4 g de sales por cada litro de disolución. Suponiendo que el soluto consiste totalmente en NaCl (más del 90% es NaCl), calcule la presión osmótica del agua de mar a 20°C.
- 13.59** La adrenalina es la hormona que dispara la liberación de moléculas de glucosa adicionales en momentos de tensión o emergencia. Una disolución de 0.64 g de adrenalina en 36.0 g de  $CCl_4$  causa una elevación de 0.49°C en el punto de ebullición. Determine la masa molar de la adrenalina.
- 13.60** El alcohol laurílico se obtiene del aceite de coco y sirve para elaborar detergentes. Una disolución de 5.00 g de alcohol laurílico en 0.100 kg de benceno se congela a 4.1°C. Determine la masa molar del alcohol laurílico.
- 13.61** La lisozima es una enzima que rompe las paredes celulares de las bacterias. Una disolución que contiene 0.150 g de esta enzima en 210 mL de disolución tiene una presión osmótica de 0.953 torr a 25°C. Calcule la masa molar de la lisozima.
- 13.62** Una disolución acuosa diluida de un compuesto orgánico soluble en agua se forma disolviendo 2.35 g del compuesto en agua para formar 0.250 L de disolución. La disolución así preparada tiene una presión osmótica de 0.605 atm a 25°C. Suponiendo que el compuesto orgánico es un no electrólito, determine su masa molar.
- [13.63]** La presión osmótica medida de una disolución acuosa 0.010 *M* de  $CaCl_2$  es de 0.674 atm a 25°C. (a) Calcule el factor de van't Hoff, *i*, de la disolución. (b) ¿Cómo cabe esperar que cambie el valor de *i* al aumentar la concentración de la disolución? Explique
- [13.64]** Con base en los datos de la tabla 13.5, ¿cuál disolución abataría más el punto de congelación: una disolución 0.030 *m* de NaCl o una disolución 0.020 *m* de  $K_2SO_4$ ? ¿Cómo explica la desviación respecto al comportamiento ideal y las diferencias observadas entre las dos sales?

## Coloides

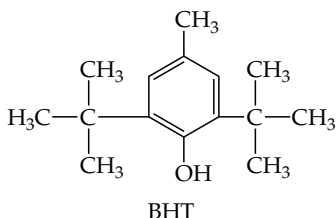
- 13.65** (a) ¿Por qué no existe un coloide en que tanto la sustancia dispersada como el medio dispersor sean gases? (b) Michael Faraday fue el primero en preparar coloides

rojo rubí de partículas de oro en agua que eran estables durante periodos indefinidos. Estos coloides de color brillante no se pueden distinguir de disoluciones a simple vista. ¿Cómo podría determinar si una preparación coloidal dada es una disolución o un coloide?

- 13.66** (a) Muchas proteínas que permanecen distribuidas homogéneamente en un medio acuoso tienen masas moleculares del orden de 30,000 uma o más. ¿En qué sentido es apropiado considerar tales suspensiones como coloides en vez de disoluciones? Explique. (b) ¿Qué nombre general se da a una dispersión coloidal de un líquido en otro? ¿Qué es un agente emulsionante?
- 13.67** Indique si cada uno de los siguientes es un coloide hidrofílico o hidrofóbico: (a) grasa de leche en leche homogeneizada; (b) hemoglobina en la sangre; (c) aceite vegetal en un aderezo para ensalada.
- 13.68** Explique cómo determina cada uno de los factores siguientes la estabilidad o inestabilidad de una dispersión coloidal: (a) masa de las partículas; (b) carácter hidrofóbico; (c) cargas en las partículas coloidales.
- 13.69** ¿Qué factor es el que más comúnmente impide que las partículas coloidales se junten en agregados de mayor tamaño? ¿Cómo se pueden coagular los coloides?
- 13.70** Explique cómo (a) un jabón como el estearato de sodio estabiliza una dispersión coloidal de gotitas de aceite en agua; (b) la leche se cuaja al agregársele un ácido.

### Ejercicios adicionales

- 13.71** El hidroxitolueno butilado (BHT) tiene esta estructura molecular:



El BHT se usa ampliamente como conservador en diversos alimentos, como los cereales secos. Con base en su estructura, ¿cabe esperar que el BHT sea más soluble en agua o en hexano ( $C_6H_{14}$ )? Explique.

- 13.72** Una disolución saturada de sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) se prepara disolviendo azúcar de mesa en exceso en un matraz con agua. En el fondo del matraz quedan 50 g de cristales de sacarosa no disueltos, en contacto con la disolución saturada. El matraz se tapa y se guarda. Una año después hay un solo cristal con masa de 50 g en el fondo del matraz. Explique cómo este experimento es prueba de la existencia de un equilibrio dinámico entre la disolución saturada y el soluto no disuelto.
- 13.73** Los peces necesitan al menos 4 ppm de  $O_2$  disuelto para sobrevivir. (a) Expresé esa concentración en mol/L. (b) ¿Qué presión parcial sobre el agua se requiere para tener esa concentración a  $10^\circ C$ ? (La constante de la ley de Henry para el  $O_2$  a esta temperatura es de  $1.71 \times 10^{-3}$  mol/L-atm.)
- 13.74** La presencia del gas radiactivo radón (Rn) en el agua de pozo obtenida de mantos freáticos que están en depósitos de roca presenta un posible riesgo para la salud en algunas partes de Estados Unidos. Una muestra que incluye varios gases contiene una fracción molar de  $3.5 \times 10^{-6}$  de radón. Este gas, a una presión total de 32 atm, se agita con agua a  $30^\circ C$ . Suponga que la solubilidad de radón en agua con una presión de 1 atm del gas sobre la disolución a  $30^\circ C$  es de  $7.27 \times 10^{-3}$  M. Calcule la concentración molar de radón en el agua.
- 13.75** La glucosa constituye aproximadamente el 0.10% en masa de la sangre humana. Expresé esa concentración en (a) ppm; (b) molalidad. ¿Qué información adicional necesitaría para determinar la molaridad de la disolución?
- 13.76** ¿Qué tiene mayor molaridad de iones  $K^+$ , una disolución acuosa con 15 ppm de KBr o una con 12 ppm de KCl?
- 13.77** Una disolución de 32.0% en peso de propanol ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ) en agua tiene una densidad a  $20^\circ C$  de 0.945 g/mL. Determine la molaridad y la molalidad de la disolución.
- 13.78** El acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) es un disolvente orgánico polar que disuelve una amplia gama de solutos, incluidas muchas sales. La densidad de una disolución 1.80 M de LiBr en acetonitrilo es de 0.826 g/cm<sup>3</sup>. Calcule la concentración de la disolución en (a) molalidad; (b) fracción molar de LiBr; (c) porcentaje en masa de  $CH_3CN$ .
- 13.79** El sodio metálico se disuelve en mercurio líquido para formar una disolución llamada amalgama de sodio. Las densidades del Na(s) y el Hg(l) son 0.97 g/cm<sup>3</sup> y 13.6 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Se prepara una amalgama de sodio disolviendo 1.0 cm<sup>3</sup> de Na(s) en 20.0 cm<sup>3</sup> de Hg(l). Suponga que el volumen final de la disolución es de 21.0 cm<sup>3</sup>. (a) Calcule la molalidad del sodio en la disolución. (b) Calcule la molaridad del sodio en la disolución. (c) En el caso de disoluciones acuosas diluidas, la molalidad y la molaridad suelen tener casi el mismo valor. ¿Sucede lo mismo con la amalgama de sodio aquí descrita? Explique.
- 13.80** Un producto de "calor enlatado" que se emplea para calentar hornillos que mantiene la comida caliente en la mesa consiste en una mezcla homogénea de etanol ( $C_2H_5OH$ ) y una parafina que tiene una fórmula promedio de  $C_{24}H_{50}$ . ¿Qué masa de  $C_2H_5OH$  debe agregarse a 620 kg de la parafina para formular la mezcla si la presión de vapor del etanol sobre la mezcla a  $35^\circ C$  debe ser de 8 torr? La presión de vapor del etanol puro a  $35^\circ C$  es de 100 torr.
- [13.81]** Dos vasos se colocan en una caja sellada a  $25^\circ C$ . Uno contiene 20.0 mL de una disolución acuosa 0.060 M de un no electrólito no volátil. El otro contiene 20.0 mL de una disolución acuosa 0.040 M de NaCl. El vapor de agua de las dos disoluciones alcanza el equilibrio. (a) ¿En cuál vaso sube el nivel de la disolución y en cuál baja? (b) Calcule el volumen en cada vaso en el diequilibrio, suponiendo un comportamiento ideal.
- 13.82** Calcule el punto de congelación de una disolución 0.100 m de  $K_2SO_4$  (a) sin tener en cuenta las atracciones interiónicas; (b) considerando las atracciones interiónicas (es decir, usando el factor de van't Hoff [Tabla 13.5]).
- 13.83** El sistema de enfriamiento de un automóvil se llena con una disolución que se preparó mezclando volúmenes iguales de agua (densidad = 1.00 g/mL) y etilenglicol,  $C_2H_6O_2$  (densidad = 1.12 g/mL). Estime el punto de congelación y el punto de ebullición de la mezcla.
- 13.84** Cuando se disuelve 10.0 g de nitrato mercúrico,  $Hg(NO_3)_2$ , en 1.00 kg de agua, el punto de congelación de la disolución es de  $-0.162^\circ C$ . Cuando se disuelve 10.0 g de cloruro mercúrico ( $HgCl_2$ ) en 1.00 kg de agua, la disolución congela a  $-0.0685^\circ C$ . Utilice estos datos para determinar cuál es el electrólito más fuerte,  $Hg(NO_3)_2$  o  $HgCl_2$ .



- 13.85** El disulfuro de carbono,  $\text{CS}_2$ , hierve a  $46.30^\circ\text{C}$  y tiene una densidad de  $1.261\text{ g/mL}$ . **(a)** Si  $0.250\text{ mol}$  de un soluto que no se disocia se disuelve en  $400.0\text{ mL}$  de  $\text{CS}_2$ , la disolución ebulle a  $47.46^\circ\text{C}$ . Determine la constante molar de elevación del punto de ebullición para el  $\text{CS}_2$ . **(b)** Si  $5.39\text{ g}$  de una sustancia desconocida que no se disocia se disuelve en  $50.0\text{ mL}$  de  $\text{CS}_2$ , la disolución ebulle a  $47.08^\circ\text{C}$ . Determine el peso molecular de la sustancia desconocida.
- [13.86]** Una disolución  $40.0\%$  en peso de  $\text{KSCN}$  en agua a  $20^\circ\text{C}$  tiene una densidad de  $1.22\text{ g/mL}$ . **(a)** Calcule la fracción molar de  $\text{KSCN}$  en la disolución, así como la molaridad y la molalidad. **(b)** Dada la fracción molar calculada de sal en la disolución, ¿qué puede decir acerca del número total de moléculas de agua disponibles para hidratar cada anión y catión? ¿Qué esperaría observar en términos de apareamiento de iones en la disolución? ¿Esperaría que las pro-

iedades coligativas de tal disolución fueran las predichas por las fórmulas dadas en el capítulo? Explique.

- [13.87]** Una mezcla de  $\text{NaCl}$  sólido y sacarosa sólida ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) tiene una composición desconocida. Si  $15.0\text{ g}$  de la mezcla se disuelve en suficiente agua para formar  $500\text{ mL}$  de disolución, la disolución exhibe una presión osmótica de  $6.41\text{ atm}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determine el porcentaje en masa de  $\text{NaCl}$  en la mezcla.
- [13.88]** Una sal de litio que se emplea en una grasa lubricante tiene la fórmula  $\text{LiC}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_2$ . La sal es soluble en agua hasta  $0.036\text{ g}$  por  $100\text{ g}$  de agua a  $25^\circ\text{C}$ . La presión osmótica medida de esta disolución es de  $57.1\text{ torr}$ . Suponiendo que la molalidad y la molaridad en una disolución tan diluida son iguales y que la sal de litio se disocia totalmente en la disolución, determine un valor apropiado para  $n$  en la fórmula de la sal.

### Ejercicios integradores

- 13.89** Los fluorocarbonos (compuestos que contienen tanto carbono como flúor) se utilizaban, hasta hace poco, como refrigerantes. Todos los compuestos que se dan en la tabla que sigue son gases a  $25^\circ\text{C}$ , y su solubilidad en agua a  $25^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$  de presión de fluorocarbono se da como porcentaje en masa:

Fluorocarbono	Solubilidad (% en masa)
$\text{CF}_4$	0.0015
$\text{CClF}_3$	0.009
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	0.028
$\text{CHClF}_2$	0.30

- (a)** Para cada fluorocarbono, calcule la molalidad de una disolución saturada. **(b)** Explique por qué la molaridad de cada una de las disoluciones debe ser muy cercana numéricamente a la molalidad. **(c)** Con base en sus estructuras moleculares, explique las diferencias de solubilidad de los cuatro fluorocarbonos. **(d)** Calcule la constante de la ley de Henry a  $25^\circ\text{C}$  para  $\text{CHClF}_2$  y compare su magnitud con la de  $\text{N}_2$  ( $6.8 \times 10^{-4}\text{ mol/L}\cdot\text{atm}$ ). ¿Puede explicar la diferencia en magnitud?
- [13.90]** A la temperatura ordinaria del cuerpo ( $37^\circ\text{C}$ ), la solubilidad de  $\text{N}_2$  en contacto con aire a presión atmosférica ordinaria ( $1.0\text{ atm}$ ) es de  $0.015\text{ g/L}$ . El aire tiene aproximadamente  $78\%$  en moles de  $\text{N}_2$ . Calcule el número de moles de  $\text{N}_2$  que se disuelven en cada litro de sangre, que es básicamente una disolución acuosa. A una profundidad de  $100\text{ ft}$ , la presión es de  $4.0\text{ atm}$ . Calcule la solubilidad del  $\text{N}_2$  del aire en la sangre a esta presión. Si el buzo sube repentinamente a la superficie, ¿cuántos mililitros de  $\text{N}_2$  gaseoso, en forma de diminutas burbujas, se desprenderán de cada litro de sangre?
- [13.91]** Considere los siguientes valores de entalpía de vaporización ( $\text{kJ/mol}$ ) de varias sustancias orgánicas:

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	30.4	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}=\text{CH}_2$	28.5
Acetaldehído		Óxido de etileno	
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	32.0	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$	24.7
Acetona		Ciclopropano	

**(a)** Explique las variaciones en los calores de vaporización en términos de variaciones en las fuerzas intermoleculares que operan en estos líquidos orgánicos. **(b)** ¿Cómo cabe esperar que varíen las solubilidades de estas sustancias con hexano como disolvente? ¿Con etanol? Explique sus respuestas en términos de fuerzas intermoleculares, incluidas las interacciones de puentes de hidrógeno si están presentes.

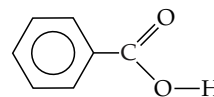
- [13.92]** Las entalpías de disolución de las sales hidratadas generalmente son más positivas que las de los materiales anhidros. Por ejemplo,  $\Delta H_{\text{disoln}}$  para el  $\text{KOH}$  es  $-57.3\text{ kJ/mol}$ , y para el  $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $-14.6\text{ kJ/mol}$ . De forma similar,  $\Delta H_{\text{disoln}}$  para el  $\text{NaClO}_4$  es de  $+13.8\text{ kJ/mol}$ , y para el  $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $+22.5\text{ kJ/mol}$ . Explique este efecto en términos de las contribuciones de entalpía al proceso de disolución representado en la figura 13.4.
- [13.93]** Un libro de texto sobre termoquímica dice: “el calor de disolución representa la diferencia entre la energía de red del sólido cristalino y la energía de solvatación de los iones gaseosos”. **(a)** Dibuje un diagrama de energía sencillo que ilustre esta afirmación. **(b)** Una sal como el  $\text{NaBr}$  es insoluble en la mayor parte de los disolventes polares no acuosos como acetónitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) o nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), pero las sales con cationes grandes, como el bromuro de tetrametilamonio,  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ , suelen ser más solubles. Explique este hecho en términos del ciclo termoquímico que bosquejó en la parte (a) y los factores que determinan la energía de red (Sección 8.2).
- 13.94** **(a)** Se genera una muestra de hidrógeno gaseoso en un recipiente cerrado haciendo reaccionar  $2.050\text{ g}$  de zinc metálico con  $15.0\text{ mL}$  de ácido sulfúrico  $1.00\text{ M}$ . Escriba la ecuación balanceada para la reacción y calcule el número de moles de hidrógeno que se forman, suponiendo que la reacción es total. **(b)** El volumen sobre la disolución es de  $122\text{ mL}$ . Calcule la presión parcial del hidrógeno gaseoso en este volumen a  $25^\circ\text{C}$ , suponiendo que el gas no se disuelve en la disolución. **(c)** La constante de la ley de Henry para hidrógeno en agua a  $25^\circ\text{C}$  es de  $7.8 \times 10^{-4}\text{ mol/L}\cdot\text{atm}$ . Estime el número de moles de hidrógeno gaseoso que permanecen disueltos en la disolución. ¿Qué fracción de las moléculas de gas del sistema se disuelve en la disolución? ¿Fue razonable suponer, en la parte (b), que el hidrógeno no se disuelve en la disolución?
- [13.95]** La tabla que sigue presenta las solubilidades de varios gases en agua a  $25^\circ\text{C}$  bajo una presión total del gas y el vapor de agua de  $1\text{ atm}$ .

Gas	Solubilidad mM
CH <sub>4</sub> (metano)	1.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	1.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (etileno)	4.7
N <sub>2</sub>	0.6
O <sub>2</sub>	1.2
NO	1.9
H <sub>2</sub> S	99
SO <sub>2</sub>	1476

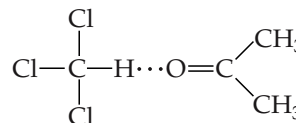
(a) ¿Qué volumen de CH<sub>4</sub>(g) en condiciones estándar de temperatura y presión está contenido en 4.0 L de una disolución saturada a 25°C? (b) Explique la variación en la solubilidad de los hidrocarburos de la lista (los primeros tres compuestos) en términos de sus estructuras moleculares y fuerzas intermoleculares. (c) Compare las solubilidades de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NO, y explique las variaciones en términos de estructuras moleculares y fuerzas intermoleculares. (d) Explique los valores más grandes que se observan para el H<sub>2</sub>S y el SO<sub>2</sub> en comparación con los otros gases de la lista. (e) Encuentre varios pares de sustancias con masas moleculares iguales o casi iguales (por ejemplo, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>) y explique las diferencias en sus solubilidades en términos de las interacciones intermoleculares.

- 13.96** El hexabarbital, empleado en medicina como sedante y anestésico intravenoso, se compone de 61.00% de C, 6.83% de H, 11.86% de N y 20.32% de O en masa. Una muestra de 2.505 mg en 10.00 mL de disolución tiene una presión osmótica de 19.7 torr a 25°C. Determine la fórmula molecular del hexabarbital.

- [13.97]** Cuando se disuelve 0.55 g de ácido benzoico puro (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) en 32.0 g de benceno, el punto de congelación de la disolución es 0.36°C más bajo que el punto de congelación de 5.5°C del disolvente puro. (a) Calcule el peso molecular del ácido benzoico en benceno. (b) Use la estructura del soluto para explicar el valor observado:



- [13.98]** A 35°C, la presión de vapor de la acetona, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, es de 360 torr, y la del cloroformo, CHCl<sub>3</sub>, es de 300 torr. La acetona y el cloroformo pueden formar puentes de hidrógeno débiles entre sí como se muestra en seguida.



Una disolución formada por igual número de moles de acetona y cloroformo tiene una presión de vapor de 250 torr a 35°C. (a) ¿Cuál sería la presión de vapor de la disolución si ésta exhibiera un comportamiento ideal? (b) Utilice la existencia de puentes de hidrógeno entre las moléculas de acetona y de cloroformo para explicar la desviación respecto al comportamiento ideal. (c) Con base en el comportamiento de la disolución, prediga si el mezclado de acetona y cloroformo es un proceso exotérmico ( $\Delta H_{\text{disoln}} < 0$ ) o endotérmico ( $\Delta H_{\text{disoln}} > 0$ ).



## Ejercicios con el CD-ROM

- 13.99** (a) De los cuatro sólidos incluidos en la simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Solution, eCapítulo 13.1)**, ¿cuáles se volverían más solubles y cuáles se volverían menos solubles al aumentar la temperatura? (b) Al comparar el cloruro de sodio y el nitrato de amonio, ¿cuál cabe esperar que sufra un mayor cambio de solubilidad (en g/L) con un aumento dado en la temperatura? Explique su razonamiento.
- 13.100** La simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Solution, eCapítulo 13.1)** se ocupa específicamente de la disolución de sólidos. Describa el proceso de disolución en términos de tres pasos discretos. Utilice esos tres pasos para explicar por qué los gases, a diferencia de la mayor parte de los sólidos, se vuelven *menos* solubles al aumentar la temperatura.
- 13.101** La simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Solution, eCapítulo 13.1)** nos permite comparar los cambios totales de energía durante la disolución de diversas sales. Compare la disolución del hidróxido de sodio con la del cloruro de sodio. (a) ¿Qué diferencia hay entre los cambios de energía totales durante esos procesos? (b) Comente la diferencia de magnitud en cada uno de los tres pasos de la disolución de estos compuestos.
- 13.102** El vídeo **Ley de Henry (Henry's Law, eCapítulo 13.3)** ilustra la relación entre la presión de un gas sobre un líquido y la solubilidad del gas en el líquido. En el EJERCICIO TIPO 13.2 se determinó la concentración de CO<sub>2</sub> en una bebida carbonatada que se embotelló bajo una presión de CO<sub>2</sub> de 4.0 atm. (a) Si la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el aire es de 0.000355, ¿cuántas veces más concentrado está el CO<sub>2</sub> en la botella antes de abrirse que en un vaso de la bebida que ha perdido todas sus burbujas? (b) Use la teoría cinética-molecular de los gases para explicar por qué la solubilidad de un gas es proporcional a su presión sobre el líquido.
- 13.103** La simulación **Propiedades coligativas (Colligative Properties, eCapítulo 13.5)** muestra el efecto de la adición de diversos solutos sobre el punto de ebullición y el punto de congelación del agua. (a) Si disolviéramos 10 g de cloruro de sodio en 500 g de agua, ¿qué punto de ebullición tendría la disolución? (b) Si calentáramos la disolución de la parte (a) y siguiéramos calentándola mientras ebulle, ¿qué sucedería con la temperatura al paso del tiempo? (c) ¿En qué sentido su respuesta a la parte (b) contradice lo que aprendió en el capítulo 11 (Sección 11.4) acerca de la constancia de la temperatura durante los cambios de fase? Explique esta aparente contradicción.

# Capítulo 14

## Cinética química

Los fuegos artificiales utilizan reacciones químicas rápidas para impulsarse hacia el cielo y producir sus vistosos estallidos de luz. Los colores rojo, azul y verde se producen mediante sales de estroncio, cobre y bario, respectivamente.



<b>14.1</b>	Factores que influyen en las velocidades de reacción
<b>14.2</b>	Velocidades de reacción
<b>14.3</b>	Concentración y velocidad
<b>14.4</b>	Cambio de la concentración con el tiempo
<b>14.5</b>	Temperatura y velocidad
<b>14.6</b>	Mecanismos de reacción
<b>14.7</b>	Catálisis

**LA QUÍMICA, EN VIRTUD** de su misma naturaleza, se ocupa del cambio. Las reacciones químicas convierten sustancias con propiedades bien definidas en otros materiales con propiedades diferentes. Gran parte de nuestro estudio de las reacciones químicas tiene que ver con la formación de sustancias nuevas a partir de un conjunto dado de reactivos. Sin embargo, resulta igualmente importante comprender la rapidez con la que ocurren las reacciones químicas. Las velocidades de las reacciones abarcan un intervalo enorme: desde aquellas que se completan en fracciones de segundo, como ciertas explosiones, hasta otras que toman miles o incluso millones de años, como la formación de diamantes u otros minerales de la corteza terrestre (Figura 14.1 ►).

El campo de la química que se ocupa de la rapidez o velocidad de las reacciones se llama **cinética química**. La cinética química es un tema de importancia muy amplia. Guarda relación, por ejemplo, con la rapidez con la que un medicamento actúa, con el hecho de que la formación y el agotamiento del ozono en las capas altas de la atmósfera estén en equilibrio, y con problemas industriales como el descubrimiento de catalizadores para sintetizar materiales nuevos. En este capítulo, nuestro objetivo

no es sólo comprender cómo se determinan las velocidades a las que se llevan a cabo las reacciones, sino además considerar los factores que regulan estas velocidades. Por ejemplo: ¿qué factores determinan la rapidez con la que se echa a perder un alimento? ¿Cómo se diseña un material de fraguado rápido para empastes dentales? ¿Qué determina la velocidad con la que se enmohece el acero? ¿Qué regula la velocidad con la que se quema un combustible en un motor de automóvil? Aunque no abordaremos estas preguntas específicas de forma directa, veremos que las velocidades de todas las reacciones químicas se rigen por los mismos principios básicos.

### ► Lo que veremos ◀

- Son cuatro las variables experimentales que influyen en las velocidades de reacción: concentración, estados físicos de los reactivos, temperatura y catalizadores. Estos factores son comprensibles en términos de las colisiones entre moléculas reaccionantes que dan lugar a la reacción.
- Se considera cómo se expresan las *velocidades de reacción* y cómo están relacionadas las velocidades de desaparición de los reactivos y de aparición de los productos con la estequiometría de la reacción.
- Enseguida se examina la expresión del efecto de la concentración en la velocidad mediante *ecuaciones de velocidad*, así como la forma de establecer experimentalmente las ecuaciones de velocidad.
- Se pueden escribir ecuaciones de velocidad para expresar el cambio de las concentraciones con el tiempo. Se estudiarán ecuaciones de velocidad de este tipo, correspondientes a dos tipos sencillos de expresiones de velocidad.
- A continuación se considera el efecto de la temperatura en la velocidad, así como el hecho de que las reacciones requieren un aporte mínimo de energía, llamado *energía de activación*, para llevarse a cabo.
- Se examinan luego los *mecanismos* de las reacciones, esto es, las rutas moleculares etapa por etapa que llevan de los reactivos a los productos.
- El capítulo concluye con un análisis de cómo los *catalizadores* aceleran las velocidades de reacción; se incluye una lectura de los catalizadores biológicos, llamados *enzimas*.



▲ **Figura 14.1** La velocidad de las reacciones químicas abarca escalas de tiempo muy amplias. Por ejemplo, las explosiones son rápidas: ocurren en segundos o fracciones de segundo; el cocimiento puede tomar minutos u horas; la corrosión, años; y la erosión de las rocas por la acción de los elementos ocurre a lo largo de miles o incluso millones de años.

## 14.1 Factores que influyen en las velocidades de reacción

Antes de examinar los aspectos cuantitativos de la cinética química, como la forma de medir velocidades de reacción, examinemos los factores fundamentales que influyen en la velocidad de las reacciones. Debido a que en las reacciones se rompen y se forman enlaces, su rapidez depende de la naturaleza de los reactivos mismos. Hay, empero, cuatro factores que permiten modificar la rapidez con la que ocurren reacciones específicas:

1. *El estado físico de los reactivos.* Para que reaccionen, es necesario que las moléculas de los reactivos choquen entre sí. Cuanto más fácilmente chocan las moléculas unas con otras, con tanta mayor rapidez reaccionan. La mayor parte de las reacciones que se estudian son homogéneas: en ellas participan gases o disoluciones líquidas. Si los reactivos están en fases diferentes, como cuando uno es un gas y otro un sólido, su área de contacto limita la reacción. Por tanto, las reacciones en las que intervienen sólidos tienden a avanzar más aprisa si se aumenta el área superficial del sólido. Por ejemplo, un medicamento en forma de tableta se disuelve en el estómago y entra en el torrente sanguíneo con más lentitud que el mismo medicamento en forma de polvo fino.
2. *La concentración de los reactivos.* Casi todas las reacciones químicas se llevan a cabo con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos. Por ejemplo, la lana de acero arde con dificultad en el aire, que contiene 20% de  $O_2$ , pero se enciende con llama blanca y brillante en oxígeno puro (Figura 14.2 ▼). A medida que la concentración aumenta, la frecuencia de colisión de las moléculas aumenta, y esto origina velocidades mayores.

► **Figura 14.2** (a) Cuando se calienta en el aire, la lana de acero se pone incandescente, pero se oxida lentamente. (b) Cuando la lana de acero se coloca en una atmósfera de oxígeno puro, arde vigorosamente y forma  $Fe_2O_3$  con rapidez mucho mayor. Estos comportamientos diferentes se deben a las distintas concentraciones de  $O_2$  de los dos ambientes.



(a)

(b)

3. *La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.* La velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura. Es por esto que se refrigeran los alimentos perecederos como la leche. Las reacciones bacterianas que originan la descomposición de la leche se llevan a cabo con rapidez mucho mayor a temperatura ambiente que a las temperaturas más bajas de un refrigerador. El aumento de temperatura incrementa la energía cinética de las moléculas.  $\infty$  (Sección 10.7) Al moverse con mayor rapidez, las moléculas chocan con más frecuencia y también con mayor energía, lo que origina velocidades mayores.
4. *La presencia de un catalizador.* Los catalizadores son agentes que aumentan las velocidades de reacción sin transformarse. Influyen en los tipos de colisiones (el mecanismo) que dan lugar a la reacción. Los catalizadores desempeñan un papel crucial en nuestra vida. La fisiología de casi todas las especies vivientes depende de las *enzimas*, unas moléculas de proteína que actúan como catalizadores e incrementan la velocidad de ciertas reacciones bioquímicas.

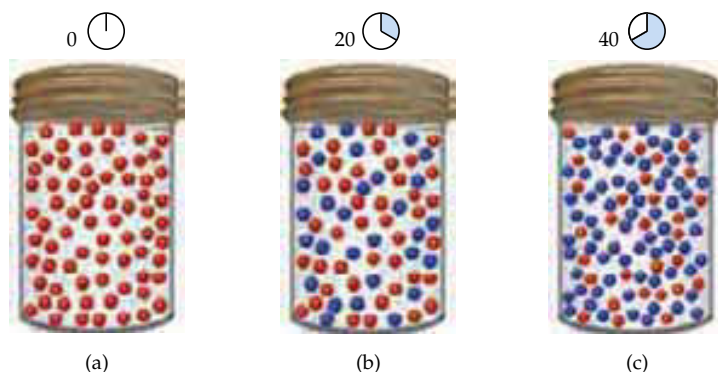
En el nivel molecular, las velocidades de reacción dependen de las colisiones entre moléculas. Cuanto mayor es la frecuencia de colisión, tanto más grande es la velocidad de reacción. Para que una colisión desemboque en reacción, no obstante, debe ocurrir con la suficiente energía para alargar los enlaces hasta una longitud crítica, y con la orientación idónea para que se formen enlaces nuevos en los lugares apropiados. Consideraremos estos factores a lo largo de este capítulo.

## 14.2 Velocidades de reacción

La *rapidez* de un suceso se define como el *cambio* que ocurre en un intervalo de *tiempo* dado: siempre que se habla de rapidez, es necesario introducir la noción de tiempo. Por ejemplo, la rapidez de un auto se expresa como el cambio de posición del auto a lo largo de cierto periodo. Las unidades de esta rapidez son usualmente kilómetros por hora (km/h): es decir, la cantidad que cambia (la posición, medida en kilómetros) dividida entre el intervalo de tiempo (horas).

De modo análogo, la rapidez de una reacción química —su **velocidad de reacción**— es el cambio de concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo. Por tanto, las unidades de velocidad de reacción son normalmente de molaridad por segundo (M/s) o  $M/s^{-1}$ : es decir, el cambio de concentración (medida en molaridad) dividido entre el intervalo de tiempo (segundos).

Considérese una sencilla reacción hipotética,  $A \longrightarrow B$ , representada en la figura 14.3 ▼. Cada esfera roja representa 0.01 mol de A, y cada esfera azul, 0.01 mol de B. Supóngase que el recipiente tiene un volumen de 1.00 L. Al comenzar la reacción hay 1.00 mol de A, así que la concentración es  $1.00 \text{ mol/L} = 1.00 \text{ M}$ . Al cabo de 20 s la concentración de A ha disminuido a 0.54 M, en tanto que la de B ha aumentado a 0.46 M. La suma de las concentraciones sigue siendo 1.00 M, porque se produce un mol de B por cada mol de A que reacciona. Al cabo de 40 s la concentración de A es de 0.30 M, y la de B, de 0.70 M.



◀ **Figura 14.3** Avance de una reacción hipotética  $A \longrightarrow B$ , a partir de 1.00 mol de A. Cada esfera roja representa 0.01 mol de A, cada esfera azul representa 0.01 mol de B, y el volumen del recipiente es de 1.00 L. (a) En el tiempo cero el recipiente contiene 1.00 mol de A (100 esferas rojas) y 0 mol de B (0 esferas azules). (b) Al cabo de 20 s, el recipiente contiene 0.54 mol de A y 0.46 mol de B. (c) Al cabo de 40 s, el recipiente contiene 0.30 mol de A y 0.70 mol de B.

La velocidad de esta reacción se expresa ya sea como la velocidad de desaparición del reactivo A o la velocidad de aparición del producto B. La velocidad *media* de aparición de B en cierto intervalo de tiempo está dada por el cambio de concentración de B dividido entre el cambio de tiempo:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad media respecto a B} &= \frac{\text{cambio de concentración de B}}{\text{cambio de tiempo}} \\ &= \frac{[\text{B}] \text{ en } t_2 - [\text{B}] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} \end{aligned} \quad [14.1]$$

Se encierra entre corchetes una fórmula química, como en [B], para indicar la concentración de la sustancia en términos de molaridad. La letra griega delta,  $\Delta$ , se lee como "cambio de", y siempre es igual a la cantidad final menos la cantidad inicial.  $\infty$  (Sección 5.2) La velocidad media de aparición de B en el intervalo de 20 s a partir del inicio de la reacción ( $t_1 = 0$  s a  $t_2 = 20$  s) está dada por

$$\text{Velocidad media} = \frac{0.46 \text{ M} - 0.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

También se podría expresar la velocidad de reacción respecto al cambio de concentración del reactivo, A. En este caso se describiría la velocidad de desaparición de A, que se expresa como

$$\text{Velocidad media respecto a A} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad [14.2]$$

Adviértase el signo de menos en esta ecuación. Por convención, las velocidades se expresan siempre como cantidades positivas. Puesto que [A] disminuye con el tiempo,  $\Delta[\text{A}]$  es un número negativo. El signo negativo sirve para convertir el  $\Delta[\text{A}]$  negativo en una velocidad positiva. Debido a que se consume una molécula de A por cada molécula de B que se forma, la velocidad media de desaparición de A es igual a la velocidad media de aparición de B, como lo muestra el siguiente cálculo:

$$\text{Velocidad media} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.54 \text{ M} - 1.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

#### EJERCICIO TIPO 14.1

Con respecto a la reacción representada en la figura 14.3, calcule la velocidad media de desaparición de A en el intervalo de tiempo de 20 a 40 s.

#### Solución:

**Análisis y estrategia:** La velocidad media está dada por el cambio de concentración,  $\Delta[\text{A}]$ , dividido entre el cambio de tiempo correspondiente,  $\Delta t$ . Dado que A es un reactivo, se emplea un signo de menos en el cálculo para que la velocidad sea una cantidad positiva.

#### Resolución:

$$\text{Velocidad media} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.30 \text{ M} - 0.54 \text{ M}}{40 \text{ s} - 20 \text{ s}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con respecto a la reacción representada en la figura 14.3, calcule la velocidad media de aparición de B en el intervalo de tiempo de 0 a 40 s.

**Respuesta:**  $1.8 \times 10^{-2} \text{ M/s}$

### Cambio de la velocidad con el tiempo

Considérese ahora una reacción química real: la que ocurre cuando se pone cloruro de butilo ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ) en agua. Los productos que se forman son alcohol butílico ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) y ácido clorhídrico:

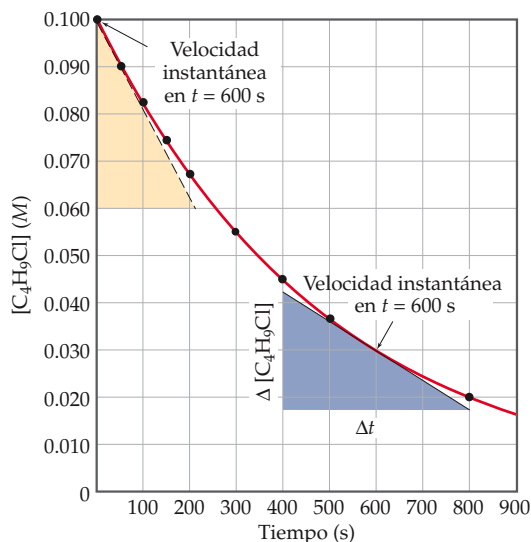


TABLA 14.1 Datos de velocidad de la reacción de  $C_4H_9Cl$  con agua

Tiempo, $t$ (s)	$[C_4H_9Cl]$ (M)	Velocidad Media (M/s)
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	$1.9 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.7 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.6 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.4 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.22 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$1.01 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.80 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	$0.560 \times 10^{-4}$
10,000	0	

Supóngase que se prepara una disolución acuosa 0.1000 M de  $C_4H_9Cl$  y se mide la concentración de  $C_4H_9Cl$  en diversos momentos después del tiempo cero, obteniéndose los datos que se muestran en las primeras dos columnas de la tabla 14.1 ▲. Estos datos permiten calcular la velocidad media de desaparición del  $C_4H_9Cl$  en los intervalos entre mediciones, y estas velocidades se indican en la tercera columna. Adviértase que la velocidad media disminuye a lo largo de cada intervalo de 50 s en el caso de las primeras mediciones, y continúa disminuyendo a lo largo de intervalos aún mayores en las mediciones restantes. Es común que las velocidades disminuyan conforme la reacción avanza, porque la concentración de los reactivos disminuye. El cambio de velocidad conforme la reacción avanza también se observa en una gráfica de concentración de  $C_4H_9Cl$  en función del tiempo (Figura 14.4 ▼). Adviértase que al paso del tiempo la curva es cada vez menos inclinada; esto indica una velocidad de reacción decreciente.

La gráfica de la figura 14.4 es particularmente útil porque permite evaluar la **velocidad instantánea**, esto es, la velocidad en un momento específico de la reacción. La velocidad instantánea se determina a partir de la pendiente (o tangente) de esta curva en el punto que nos interesa. Se han trazado dos tangentes en la figura 14.4:



◀ **Figura 14.4** Concentración de cloruro de butilo ( $C_4H_9Cl$ ) en función del tiempo. Los puntos representan los datos experimentales de las primeras dos columnas de la tabla 14.2, y la curva roja se ha trazado para enlazar continuamente los puntos de datos. Se han trazado líneas tangentes a la curva en  $t = 0$  y  $t = 600$  s. La pendiente de cada tangente se define como el cociente del cambio vertical entre el cambio horizontal (es decir:  $\Delta[C_4H_9Cl]/\Delta t$ ). La velocidad de reacción en cualquier momento está relacionada con la pendiente de la tangente a la curva en ese momento. Debido a que el  $C_4H_9Cl$  desaparece, la velocidad es igual al negativo de la pendiente.



una en  $t = 0$  y la otra en  $t = 600$  s. Las pendientes de estas tangentes dan la velocidad instantánea en estos tiempos.\* Por ejemplo, para conocer la velocidad instantánea en 600 s, se traza la tangente a la curva en este tiempo y se construye una línea vertical y una horizontal para formar el triángulo rectángulo que se muestra. La pendiente es la relación de la altura del lado vertical entre la longitud del lado horizontal:

$$\begin{aligned}\text{Velocidad instantánea} &= \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.017 - 0.042) \text{ M}}{(800 - 400) \text{ s}} \\ &= 6.2 \times 10^{-5} \text{ M/s}\end{aligned}$$

De aquí en adelante, el término “velocidad” significa “velocidad instantánea”. La velocidad instantánea en  $t = 0$  se denomina *velocidad inicial* de la reacción.

Para comprender mejor la diferencia entre la velocidad media y la velocidad instantánea, imagine que ha conducido 98 km en 2.0 h. Su velocidad media es de 49 km/h, en tanto que su velocidad instantánea en cualquier momento es la lectura del velocímetro en ese momento.

#### EJERCICIO TIPO 14.2

Con base en la figura 14.4, calcule la velocidad instantánea de desaparición de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  en  $t = 0$  (la velocidad inicial).

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para obtener la velocidad instantánea en  $t = 0$ , es necesario determinar la pendiente de la curva en  $t = 0$ . Se dibuja la tangente sobre la gráfica. La pendiente de esta línea recta es igual al cambio en el eje vertical dividido entre el cambio correspondiente en el eje horizontal (esto es, el cambio de molaridad sobre el cambio de tiempo).

**Resolución:** La línea recta cae de  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] = 0.100 \text{ M}$  a  $0.060 \text{ M}$  en el cambio de tiempo de 0 a 200 s, como lo indica el triángulo amarillo de la figura 14.4. Por tanto, la velocidad inicial es

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.060 - 0.100) \text{ M}}{(200 - 0) \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con base en la figura 14.4, determine la velocidad instantánea de desaparición de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  en  $t = 300$  s.

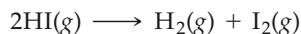
**Respuesta:**  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

## Velocidades de reacción y estequiometría

Durante el análisis previo de la reacción hipotética,  $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ , se vio que la estequiometría exige que la velocidad de desaparición de A sea igual a la velocidad de aparición de B. De modo análogo, la estequiometría de la ecuación 14.3 indica que se produce un mol de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  por cada mol de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  consumido. Por tanto, la velocidad de aparición de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  es igual a la velocidad de desaparición de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ :

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

¿Qué ocurre cuando las relaciones estequiométricas no son de uno a uno? Por ejemplo, considérese la reacción siguiente:



\* Conviene repasar brevemente el concepto de determinación gráfica de pendientes consultando el apéndice A. Si está familiarizado con el cálculo, reconocerá que la velocidad media se aproxima a la velocidad instantánea conforme el intervalo de tiempo tiende a cero. Este límite, en la notación del cálculo, se representa como  $-d[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/dt$ .

Se puede medir la velocidad de desaparición de HI o la velocidad de aparición ya sea de H<sub>2</sub> o de I<sub>2</sub>. Debido a que desaparecen 2 mol de HI por cada mol de H<sub>2</sub> o I<sub>2</sub> que se forma, la velocidad de desaparición de HI es el doble de la velocidad de aparición ya sea de H<sub>2</sub> o de I<sub>2</sub>. Por consiguiente, para igualar las velocidades debemos dividir la velocidad de desaparición de HI entre 2 (su coeficiente en la ecuación química balanceada):

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

En general, con respecto a la reacción



la velocidad está dada por

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad [14.4]$$

Cuando se hable de la velocidad de reacción sin especificar un reactivo o producto en particular, se debe interpretar en este sentido.\*

### EJERCICIO TIPO 14.3

(a) ¿Cuál es la relación entre la velocidad de desaparición del ozono y la velocidad de aparición de oxígeno en la siguiente ecuación:  $2\text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$ ? (b) Si la velocidad de aparición de O<sub>2</sub>,  $\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$ , es de  $6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$  en un instante determinado, ¿cuál es el valor de la velocidad de desaparición de O<sub>3</sub>,  $-\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$  en ese momento?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Las velocidades relativas con respecto a diferentes reactivos y productos dependen de los coeficientes de la ecuación química balanceada. La ecuación 14.4 indica las relaciones generales.

**Resolución:** (a) Con base en los coeficientes de la ecuación balanceada y la relación dada por la ecuación 14.4, se tiene que

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

(b) Despejando la velocidad de desaparición de O<sub>3</sub>,  $-\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$ , de la ecuación del inciso (a), se tiene que

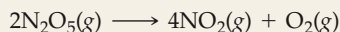
$$-\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3} (6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}) = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

**Comprobación:** Podemos aplicar directamente un factor estequiométrico para convertir la velocidad con respecto a O<sub>2</sub> a la velocidad con respecto a O<sub>3</sub>:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} &= \left(6.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol O}_2/\text{L}}{\text{s}}\right) \left(\frac{2 \text{ mol O}_3}{3 \text{ mol O}_2}\right) = 4.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol O}_3/\text{L}}{\text{s}} \\ &= 4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s} \end{aligned}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La descomposición del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se lleva a cabo conforme a la siguiente ecuación:



Si la velocidad de descomposición del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en un instante determinado en un recipiente de reacción es de  $4.2 \times 10^{-7} \text{ M/s}$ , ¿cuál es la velocidad de aparición de (a) NO<sub>2</sub>; (b) O<sub>2</sub>?

**Respuestas:** (a)  $8.4 \times 10^{-7} \text{ M/s}$ ; (b)  $2.1 \times 10^{-7} \text{ M/s}$



Ejercicios con el CD-ROM  
Descomposición de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
(Decomposition of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

\* La ecuación 14.4 no es válida si se forman en cantidades significativas otras sustancias aparte de C y D en el curso de la reacción. Por ejemplo, a veces se acumula cierta concentración de sustancias intermedias antes de que se formen los productos finales. En ese caso, la relación entre la velocidad de desaparición de los reactivos y la velocidad de aparición de los productos no estarán dadas por la ecuación 14.4. Todas las reacciones cuyas velocidades se estudian en este capítulo obedecen la ecuación 14.4.



### Una perspectiva más detallada Uso de métodos espectroscópicos para medir velocidades de reacción

Se emplean diversas técnicas para seguir la concentración de un reactivo o producto durante una reacción. Los métodos espectroscópicos, que se basan en la capacidad de las sustancias de absorber (o emitir) radiación electromagnética, son algunos de los más útiles. Los estudios cinéticos espectroscópicos se suelen llevar a cabo con la mezcla de reacción en el compartimiento de muestra del espectrómetro. El aparato se ajusta para medir la luz absorbida a una longitud de onda característica de uno de los reactivos o productos. En la descomposición de HI(g) en H<sub>2</sub>(g) e I<sub>2</sub>(g), por ejemplo, tanto HI como H<sub>2</sub> son incoloros, en tanto que I<sub>2</sub> es violeta. En el curso de la reacción la intensidad del color aumenta a medida que se forma I<sub>2</sub>. Por tanto, se puede usar luz visible de la longitud de onda apropiada para seguir la reacción.

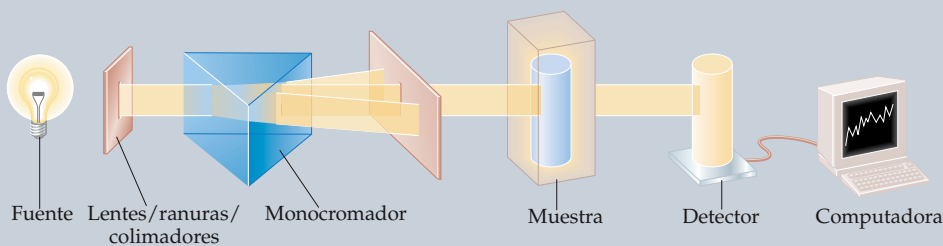
La figura 14.5 muestra los componentes básicos de un espectrómetro. El aparato mide la cantidad de luz absorbida por la mues-

tra comparando la intensidad de la luz emitida por la fuente luminosa con la intensidad de la luz que sale de la muestra. A medida que la concentración de I<sub>2</sub> aumenta y su color se intensifica, la cantidad de luz absorbida por la mezcla de reacción aumenta, con lo cual llega menos luz al detector.

**La ley de Beer** relaciona la cantidad de luz que se absorbe con la concentración de la sustancia que absorbe la luz:

$$A = abc \quad [14.5]$$

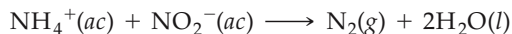
En esta ecuación  $A$  es la absorbancia medida,  $a$  es la constante de absorcividad molar (una característica de la sustancia que se detecta),  $b$  es la longitud del espacio que la luz debe atravesar y  $c$  es la concentración molar de la sustancia absorbente. Por tanto, la concentración es proporcional a la absorbancia.



▲ **Figura 14.5** Componentes básicos de un espectrómetro.

## 14.3 Concentración y velocidad

Una forma de estudiar el efecto de la concentración en la velocidad de reacción consiste en establecer cómo depende la velocidad al comienzo de la reacción (la velocidad inicial) de las concentraciones de partida. Para ilustrar este método, considérese la reacción siguiente:



Se podría estudiar la velocidad de esta reacción midiendo la concentración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en función del tiempo, o midiendo el volumen de N<sub>2</sub> recogido. Debido a que los coeficientes estequiométricos de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N<sub>2</sub> son todos iguales, también lo serán estas velocidades.

Una vez determinada la velocidad de reacción inicial de diversas concentraciones de partida de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, se tabulan los datos como se muestra en la tabla 14.2. Estos datos indican que, al cambiar ya sea [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] o [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>], la velocidad de reacción



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Velocidades de reacciones  
(Rates of Reactions)

**TABLA 14.2** Datos de velocidad de la reacción entre iones amonio y iones nitrato en agua a 25°C

Número de experimento	Concentración inicial de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (M)	Concentración inicial de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (M)	Velocidad inicial observada (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4 × 10 <sup>-7</sup>
2	0.0200	0.200	10.8 × 10 <sup>-7</sup>
3	0.0400	0.200	21.5 × 10 <sup>-7</sup>
4	0.0600	0.200	32.3 × 10 <sup>-7</sup>
5	0.200	0.0202	10.8 × 10 <sup>-7</sup>
6	0.200	0.0404	21.6 × 10 <sup>-7</sup>
7	0.200	0.0606	32.4 × 10 <sup>-7</sup>
8	0.200	0.0808	43.3 × 10 <sup>-7</sup>

cambia. Si se duplica  $[\text{NH}_4^+]$  manteniendo constante  $[\text{NO}_2^-]$ , la velocidad se duplica (compárense los experimentos 1 y 2). Si se aumenta  $[\text{NH}_4^+]$  por un factor de 4 (compárense los experimentos 1 y 3), la velocidad cambia por un factor de 4, y así sucesivamente. Estos resultados indican que la velocidad es directamente proporcional a  $[\text{NH}_4^+]$  elevada a la primera potencia. Si se modifica  $[\text{NO}_2^-]$  de forma análoga manteniendo constante  $[\text{NH}_4^+]$ , la velocidad cambia de igual modo. Se concluye que la velocidad también es directamente proporcional a la concentración de  $\text{NO}_2^-$ . La dependencia global respecto a la concentración se expresa como sigue:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] \quad [14.6]$$

Una ecuación como la ecuación 14.6, que muestra cómo depende la velocidad de las concentraciones de los reactivos, recibe el nombre de **ecuación de velocidad**. Con respecto a una reacción general,



la ecuación de velocidad tiene en general la forma

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad [14.7]$$

La constante  $k$  en la ecuación de velocidad recibe el nombre de **constante de velocidad**. La magnitud de  $k$  cambia con la temperatura y, por tanto, determina cómo influye la temperatura en la velocidad, como se verá en la sección 14.5. Por lo regular, los exponentes  $m$  y  $n$  son números enteros pequeños (usualmente 0, 1 o 2). Examinaremos estos exponentes con más detenimiento muy pronto.

Si se conoce la ecuación de velocidad de una reacción y su velocidad con un conjunto de concentraciones de reactivos, se puede calcular el valor de la constante de velocidad,  $k$ . Por ejemplo, usando los datos de la tabla 14.2 y los resultados del experimento 1, se hace la sustitución correspondiente en la ecuación 14.6:

$$5.4 \times 10^{-7} \text{ M/s} = k(0.0100 \text{ M})(0.200 \text{ M})$$

Despejando  $k$  se obtiene

$$k = \frac{5.4 \times 10^{-7} \text{ M/s}}{(0.0100 \text{ M})(0.200 \text{ M})} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Compruébese que se obtiene este mismo valor de  $k$  utilizando cualquier otro de los resultados experimentales de la tabla 14.2.

Una vez que se tiene tanto la ecuación de velocidad como el valor de la constante de velocidad de una reacción, se puede calcular la velocidad de reacción para cualquier conjunto de concentraciones. Por ejemplo, utilizando la ecuación 14.6 y  $k = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , se calcula la velocidad para  $[\text{NH}_4^+] = 0.100 \text{ M}$  y  $[\text{NO}_2^-] = 0.100 \text{ M}$ :

$$\text{Velocidad} = (2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.100 \text{ M})(0.100 \text{ M}) = 2.7 \times 10^{-6} \text{ M/s}$$

## Exponentes de la ecuación de velocidad

Las ecuaciones de velocidad de casi todas las reacciones tienen la forma general

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \dots \quad [14.8]$$

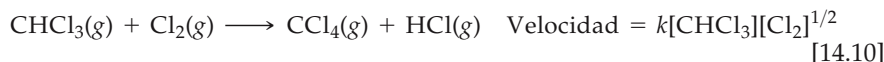
Los exponentes  $m$  y  $n$  de una ecuación de velocidad se denominan **órdenes de reacción**. Por ejemplo, considérese una vez más la ecuación de velocidad de la reacción de  $\text{NH}_4^+$  con  $\text{NO}_2^-$ :

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Debido a que el exponente de  $[\text{NH}_4^+]$  es uno, la velocidad es de *primer orden* respecto a  $\text{NH}_4^+$ . La velocidad también es de primer orden respecto a  $\text{NO}_2^-$ . (El exponente "1" no se muestra explícitamente en las ecuaciones de velocidad.) El **orden general de reacción** es la suma de los órdenes respecto a cada reactivo de la ecuación de velocidad. Por tanto, la ecuación de velocidad tiene un orden general de reacción de  $1 + 1 = 2$ , y la reacción es de *segundo orden general*.

Los exponentes de una ecuación de velocidad indican cómo influye la concentración de cada reactivo en la velocidad. Puesto que la velocidad de la reacción del  $\text{NH}_4^+$  con  $\text{NO}_2^-$  depende de  $[\text{NH}_4^+]$  elevada a la primera potencia, la velocidad se duplica cuando  $[\text{NH}_4^+]$  se duplica. De forma análoga, al duplicar  $[\text{NO}_2^-]$  la velocidad aumenta al doble. Si una ecuación de velocidad es de segundo orden respecto a un reactivo,  $[\text{A}]^2$ , entonces duplicar la concentración de esa sustancia provoca que la velocidad de reacción se cuadruplique ( $[2]^2 = 4$ ).

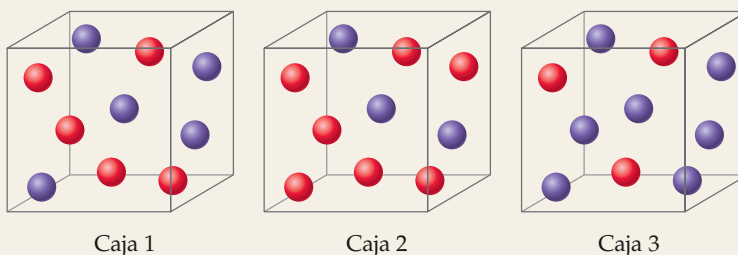
Los siguientes son otros ejemplos de ecuaciones de velocidad:



Si bien los exponentes de una ecuación de velocidad a veces son iguales a los coeficientes de la ecuación balanceada, no necesariamente es así, como se observa en las ecuaciones 14.9 y 14.10. *Es necesario determinar experimentalmente los valores de estos exponentes.* En casi todas las ecuaciones de velocidad, los órdenes de reacción son 0, 1 o 2. Sin embargo, ocasionalmente se encuentran ecuaciones de velocidad en las que el orden de reacción es fraccionario (como en la ecuación 14.10) o incluso negativo.

#### EJERCICIO TIPO 14.4

Considere la reacción  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$ , cuya velocidad  $= k[\text{A}][\text{B}]^2$ . Cada una de las siguientes cajas representa una mezcla de reacción en la que A se muestra como esferas rojas, y B, como esferas azules. Clasifique estas mezclas en orden de velocidad de reacción creciente.



#### Solución

**Análisis y estrategia:** Cada caja tiene 10 esferas. La ecuación de velocidad indica que en este caso la influencia de  $[\text{B}]$  en la velocidad es mayor que la de  $[\text{A}]$  porque su orden de reacción es más elevado. Por tanto, la mezcla con mayor concentración de B (más esferas azules) debe reaccionar con mayor rapidez.

**Resolución:** Las velocidades varían en el orden  $2 < 1 < 3$ .

**Comprobación:** Si se introduce el número de esferas de cada clase en la ecuación de velocidad se obtienen los resultados siguientes:

$$\text{Caja 1—Velocidad} = k(5)(5)^2 = 125k$$

$$\text{Caja 2—Velocidad} = k(7)(3)^2 = 63k$$

$$\text{Caja 3—Velocidad} = k(3)(7)^2 = 147k$$

Estos cálculos confirman el orden  $2 < 1 < 3$ .

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Suponiendo que velocidad  $= k[\text{A}][\text{B}]$ , clasifique las mezclas representadas en orden de velocidad creciente.

**Respuesta:**  $2 = 3 < 1$

## Unidades de las constantes de velocidad

Las unidades de las constantes de velocidad dependen del orden general de reacción de la ecuación de velocidad. En una reacción de segundo orden general, por ejemplo, las unidades de la constante de velocidad deben satisfacer la ecuación:

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de la constante de velocidad}) (\text{unidades de concentración})^2$$

Por tanto, en nuestras unidades usuales de concentración y tiempo,

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{(\text{unidades de concentración})^2} = \frac{M/s}{M^2} = M^{-1}s^{-1}.$$

### EJERCICIO TIPO 14.5

(a) ¿Cuál es el orden general de reacción de las reacciones descritas en las ecuaciones 14.9 y 14.10? (b) ¿Cuáles son las unidades usuales de la constante de velocidad correspondiente a la ecuación de velocidad de la ecuación 14.9?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** El orden general de reacción es la suma de los exponentes de la ecuación de velocidad. Las unidades de la constante de velocidad,  $k$ , se hallan empleando las unidades normales de velocidad ( $M/s$ ) y de concentración ( $M$ ) en la ecuación de velocidad.

**Resolución:** (a) La velocidad de la reacción de la ecuación 14.9 es de primer orden respecto a  $N_2O_5$  y de primer orden general. La reacción de la ecuación 14.10 es de primer orden respecto a  $CHCl_3$  y de medio orden respecto a  $Cl_2$ . El orden general de reacción es de tres medios.

(b) Con respecto a la ecuación de velocidad de la ecuación 14.9 se tiene que

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de la constante de velocidad}) (\text{unidades de concentración})$$

Por tanto,

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{\text{unidades de concentración}} = \frac{M/s}{M} = s^{-1}.$$

Adviértase que las unidades de la constante de velocidad de la reacción de primer orden son diferentes de las de la reacción de segundo orden ya analizada.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) ¿Cuál es el orden de reacción del reactivo  $H_2$  de la ecuación 14.11? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad de la ecuación 14.11?

**Respuestas:** (a) 1; (b)  $M^{-1/2}s^{-1}$

## Uso de las velocidades iniciales para determinar el orden de reacción en las ecuaciones de velocidad

La ecuación de velocidad de cualquier reacción química debe determinarse experimentalmente; no es posible predecirla con sólo examinar la ecuación química. La ecuación de velocidad de una reacción suele determinarse por el mismo método que se aplicó a los datos de la tabla 14.2: se observa el efecto de modificar las concentraciones iniciales de los reactivos sobre la velocidad inicial de la reacción.

En casi todas las reacciones los exponentes de la ecuación de velocidad son 0, 1 o 2. Si una reacción es de orden cero respecto a un reactivo en particular, los cambios de su concentración no afectan la velocidad (en tanto haya algo de reactivo presente) porque toda concentración elevada a la potencia cero es igual a 1. Por otra parte, hemos visto que cuando una reacción es de primer orden respecto a un reactivo, los cambios en la concentración de ese reactivo producen cambios directamente proporcionales en la velocidad. Por tanto, si se duplica la concentración la velocidad se duplica, y así sucesivamente. Por último, cuando la ecuación de velocidad es de segundo orden respecto a un reactivo en particular, duplicar su concentración aumenta la velocidad por un factor de  $2^2 = 4$ , triplicar su concentración incrementa la velocidad por un factor de  $3^2 = 9$ , y así sucesivamente.

Cuando se trabaja con ecuaciones de velocidad, es importante darse cuenta de que la *velocidad* de una reacción depende de la concentración; no así la *constante de velocidad*. Como se verá más adelante en este capítulo, en la constante de velocidad (y, por tanto, en la velocidad de reacción) influyen la temperatura y la presencia de un catalizador.

#### EJERCICIO TIPO 14.6

Se midió la velocidad inicial de la reacción  $A + B \longrightarrow C$  con diversas concentraciones iniciales de A y B; los resultados son los siguientes:

Número de experimento	[A] (M)	[B] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.100	0.100	$4.0 \times 10^{-5}$
2	0.100	0.200	$4.0 \times 10^{-5}$
3	0.200	0.100	$16.0 \times 10^{-5}$

Con base en estos datos, determine (a) la ecuación de velocidad de la reacción; (b) la magnitud de la constante de velocidad; (c) la velocidad de la reacción cuando  $[A] = 0.050 \text{ M}$  y  $[B] = 0.100 \text{ M}$ .

#### Solución

**Análisis:** Se da una tabla de datos que relaciona concentraciones de reactivos con velocidades iniciales de reacción, y se pide determinar (a) la ecuación de velocidad, (b) la constante de velocidad y (c) la velocidad de reacción con un conjunto de concentraciones no incluidas en la tabla.

**Estrategia:** (a) Se supone que la ecuación de velocidad tiene la forma siguiente:  $\text{Velocidad} = k[A]^m[B]^n$ ; por tanto, se deben usar los datos disponibles para deducir los órdenes de reacción  $m$  y  $n$ . Esto se hace estableciendo cómo modifica la velocidad los cambios de concentración. (b) Una vez que se conocen  $m$  y  $n$ , se puede determinar la constante de velocidad  $k$  utilizando la ecuación de velocidad y uno de los conjuntos de datos. (c) Ahora que se conoce tanto la constante de velocidad como los órdenes de reacción, se puede calcular la velocidad con base en la ecuación de velocidad y las concentraciones dadas.

**Resolución:** (a) Al pasar del experimento 1 al experimento 2, [A] se mantiene constante y [B] se duplica. Por tanto, este par de experimentos muestra cómo influye [B] en la velocidad, lo cual permite deducir el orden de la ecuación de velocidad respecto a B. Como la velocidad no cambia cuando se duplica [B], la concentración de B no influye en la velocidad de reacción. Por consiguiente, la ecuación de velocidad es de orden cero respecto a B (es decir,  $n = 0$ ).

En los experimentos 1 y 3, [B] se mantiene constante; por consiguiente, los experimentos muestran cómo influye [A] en la velocidad. Si [B] se conserva constante y [A] se duplica, la velocidad se cuadruplica. Este resultado indica que la velocidad es proporcional a  $[A]^2$  (es decir, la reacción es de segundo orden respecto a A). Por tanto, la ecuación de velocidad es

$$\text{Velocidad} = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

Se podría llegar a esta ecuación de velocidad por un camino más formal calculando la relación entre las velocidades de dos experimentos:

$$\frac{\text{Velocidad 2}}{\text{Velocidad 1}} = \frac{4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 1$$

Así pues, aplicando la ecuación de velocidad se tiene

$$1 = \frac{\text{velocidad 2}}{\text{velocidad 1}} = \frac{k[0.100 \text{ M}]^m [0.200 \text{ M}]^n}{k[0.100 \text{ M}]^m [0.100 \text{ M}]^n} = \frac{[0.200]^n}{[0.100]^n} = 2^n$$

$2^n$  es igual a 1 sólo si  $n = 0$ . El valor de  $m$  se deduce de forma análoga:

$$\frac{\text{Velocidad 3}}{\text{Velocidad 1}} = \frac{16.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 4$$

Aplicando la ecuación de velocidad se obtiene

$$4 = \frac{\text{velocidad 3}}{\text{velocidad 1}} = \frac{k[0.200 \text{ M}]^m [0.100 \text{ M}]^n}{k[0.100 \text{ M}]^m [0.100 \text{ M}]^n} = \frac{[0.200]^m}{[0.100]^m} = 2^m$$

$2^m = 4$ ; por tanto,  $m = 2$

(b) Utilizando la ecuación de velocidad y los datos del experimento 1 se tiene que

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[A]^2} = \frac{4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{(0.100 \text{ M})^2} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

(c) Utilizando la ecuación de velocidad del inciso (a) y la constante de velocidad del inciso (b) se tiene que

$$\text{Velocidad} = k[A]^2 = (4.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.050 \text{ M})^2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

Debido a que [B] no forma parte de la ecuación de velocidad, no influye en la velocidad siempre y cuando haya al menos un poco de B presente para reaccionar con A.

**Comprobación:** Una buena forma de comprobar nuestra ecuación de velocidad consiste en usar las concentraciones del experimento 2 o 3 para verificar si se puede calcular correctamente la velocidad. Con los datos del experimento 3 se tiene

$$\text{Velocidad} = k[A]^2 = (4.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.200 \text{ M})^2 = 1.60 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

Así pues, la ecuación de velocidad reproduce correctamente los datos: proporciona tanto el número correcto como las unidades correctas de la velocidad.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se midieron los datos siguientes de la reacción de óxido nítrico con hidrógeno:



Número de experimento	[NO] (M)	[H <sub>2</sub> ] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.10	0.10	$1.23 \times 10^{-3}$
2	0.10	0.20	$2.46 \times 10^{-3}$
3	0.20	0.10	$4.92 \times 10^{-3}$

(a) Determine la ecuación de velocidad de esta reacción. (b) Calcule la constante de velocidad. (c) Calcule la velocidad cuando [NO] = 0.050 M y [H<sub>2</sub>] = 0.150 M.

**Respuestas:** (a) Velocidad =  $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ ; (b)  $k = 1.2 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ; (c) velocidad =  $4.5 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

## 14.4 Cambio de la concentración con el tiempo

Una ecuación de velocidad para una temperatura dada, nos dice cómo cambia la velocidad de la reacción conforme modificamos las concentraciones de los reactivos. Las ecuaciones de velocidad se pueden convertir en ecuaciones que nos dicen cuáles son las concentraciones de los reactivos o productos en cualquier momento del curso de una reacción. En las matemáticas necesarias interviene el cálculo. No se espera que usted sea capaz de realizar las operaciones de cálculo, pero sí de usar las ecuaciones resultantes. Se aplicará esta conversión a dos de las ecuaciones de velocidad más simples: las que son de primer orden general y las de segundo orden general.

### Reacciones de primer orden

Una **reacción de primer orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia. En el caso de una reacción del tipo  $A \longrightarrow \text{productos}$ , la ecuación de velocidad puede ser de primer orden:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

Mediante una operación del cálculo llamada integración, esta relación se transforma en una ecuación que relaciona la concentración de A al comienzo de la reacción, [A]<sub>0</sub>, con su concentración en cualquier otro tiempo *t*, [A]<sub>*t*</sub>:

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{o} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad [14.12]$$

### N. del R. T.

En una **reacción de orden cero** la velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo elevado a la potencia cero:

velocidad =  $k[A]^0$  y como todo valor elevado a la cero potencia es igual a uno, la velocidad de la reacción es constante, lo cual quiere decir que la velocidad de la reacción es completamente independiente de la variación de la concentración del reactivo: En este caso  $[A]_t = -kt + [A]_0$  donde [A]<sub>*t*</sub> es la concentración del reactivo A en el tiempo *t*, *k* es la constante de velocidad y [A]<sub>0</sub> es la concentración inicial de A. De esta manera una gráfica de A contra el tiempo dará una línea recta de pendiente  $-k$ .

En el caso de una reacción de orden cero, la vida media depende directamente de la concentración inicial del reactivo A, e inversamente de la constante de velocidad:

$$t_{1/2} = [A]_0/2k.$$



La función "ln" es el logaritmo natural (apéndice A.2).<sup>\*</sup> La ecuación 14.12 también se puede reordenar y escribir como sigue:

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad [14.13]$$

Las ecuaciones 14.12 y 14.13 se pueden usar con cualesquiera unidades de concentración, siempre y cuando las unidades sean las mismas en  $[A]_t$  y en  $[A]_0$ .

Cuando se trata de una ecuación de primer orden, las ecuaciones 14.12 o 14.13 se pueden usar de varias formas. Dadas tres cantidades cualesquiera de las siguientes, se puede despejar la cuarta:  $k$ ,  $t$ ,  $[A]_0$  y  $[A]_t$ . En consecuencia, estas ecuaciones permiten determinar, por ejemplo: (1) la concentración restante de un reactivo en cualquier momento después de iniciada la reacción, (2) el tiempo necesario para que reaccione una fracción dada de una muestra o (3) el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a cierto nivel.



Ejercicios con el CD-ROM  
Ecuación de velocidad integrada  
(Integrated Rate Law)

### EJERCICIO TIPO 14.7

La constante de velocidad de primer orden de la descomposición de cierto insecticida en agua a 12°C es de 1.45 año<sup>-1</sup>. Cierta cantidad de este insecticida es arrastrada a un lago el 1o. de junio y alcanza una concentración de  $5.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup> de agua. Suponga que la temperatura media del lago es de 12°C. (a) ¿Cuál es la concentración del insecticida el 1o. de junio del año siguiente? (b) ¿Cuánto tiempo tardará la concentración del insecticida en descender a  $3.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se nos dice que la velocidad es de primer orden, y se nos pregunta por concentraciones y tiempos; por tanto, se puede emplear la ecuación 14.13. En (a) se nos da  $k = 1.45$  años<sup>-1</sup>,  $t = 1.00$  año e  $[\text{insecticida}]_0 = 5.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>; por consiguiente, se puede despejar  $[\text{insecticida}]_t$  de la ecuación 14.13. En (b) se tiene  $k = 1.45$  año<sup>-1</sup>,  $[\text{insecticida}]_0 = 5.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup> e  $[\text{insecticida}]_t = 3.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>; por tanto, se puede despejar  $t$ .

**Resolución:** (a) Sustituyendo las cantidades conocidas en la ecuación 14.13 se tiene

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}} = -(1.45 \text{ años}^{-1})(1.00 \text{ año}) + \ln(5.0 \times 10^{-7})$$

Se evalúa el segundo término de la derecha mediante la función ln de una calculadora y se obtiene

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}} = -1.45 + (-14.51) = -15.96$$

Para obtener  $\ln[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}}$  se utiliza la función de logaritmo natural inverso, o e<sup>x</sup>, de la calculadora:

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}} = e^{-15.96} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$$

Adviértase que las unidades de concentración de  $[A]_t$  y  $[A]_0$  deben ser las mismas.

(b) Sustituyendo una vez más en la ecuación 14.13 con  $[\text{insecticida}]_t = 3.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup> se tiene que

$$\ln(3.0 \times 10^{-7}) = -(1.45 \text{ año}^{-1})(t) + \ln(5.0 \times 10^{-7})$$

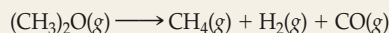
Despejando  $t$  se obtiene

$$\begin{aligned} t &= -[\ln(3.0 \times 10^{-7}) - \ln(5.0 \times 10^{-7})]/1.45 \text{ año}^{-1} \\ &= -(-15.02 + 14.51)/1.45 \text{ año}^{-1} = 0.35 \text{ año} \end{aligned}$$

**Comprobación:** En el inciso (a) la concentración que queda al cabo de 1.00 año ( $1.2 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>) es menor que la concentración original ( $5.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>), como debe ser. En (b) la concentración dada ( $3.0 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>) es mayor que la restante al cabo de 1.00 año; esto indica que el tiempo debe ser de menos de un año. Por tanto,  $t = 0.35$  año es una respuesta razonable.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La descomposición del éter dimetilico, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, a 510°C es un proceso de primer orden con una constante de velocidad de  $6.8 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>:



Si la presión inicial de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O es de 135 torr, ¿cuál es su presión parcial al cabo de 1420 s?

**Respuesta:** 51 torr

<sup>\*</sup> En términos de logaritmos de base 10, o comunes, la ecuación 14.12 se escribe como

$$\log [A]_t - \log [A]_0 = -\frac{kt}{2.303} \quad \text{o} \quad \log \frac{[A]_t}{[A]_0} = -\frac{kt}{2.303}$$

El factor 2.303 proviene de la conversión de logaritmos naturales a logaritmos de base 10.

La ecuación 14.13 permite verificar si una reacción es de primer orden y determinar su constante de velocidad. Esta ecuación tiene la forma de la ecuación general de una línea recta,  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente y  $b$  es la intersección de la recta con el eje  $y$  (Apéndice A.4):

$$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$

$$y = m \cdot x + b$$

En el caso de una reacción de primer orden, por tanto, una gráfica de  $\ln[A]_t$  en función del tiempo da una línea recta con una pendiente de  $-k$  y una intersección con el eje  $y$  de  $\ln[A]_0$ . Las reacciones que no son de primer orden no dan líneas rectas.

Como ejemplo, considérese la conversión del metil isonitrilo ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) en acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (Figura 14.6 ▶). Dado que los experimentos muestran que la reacción es de primer orden, se puede escribir la ecuación de velocidad:

$$\ln[\text{CH}_3\text{NC}]_t = -kt + \ln[\text{CH}_3\text{NC}]_0$$

La figura 14.7(a) ▼ muestra cómo varía la presión parcial de metil isonitrilo con el tiempo cuando se reacomoda en fase gaseosa a  $198.9^\circ\text{C}$ . Se puede usar la presión como unidad de concentración de un gas porque, por la ley del gas ideal, la presión es directamente proporcional al número de moles por unidad de volumen. La figura 14.7(b) muestra una gráfica del logaritmo natural de la presión en función del tiempo, la cual da una línea recta cuya pendiente es de  $-5.1 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ . (Conviene verificar esto por cuenta propia, recordando que el resultado puede variar un poco debido a inexactitudes asociadas con la lectura de la gráfica.) Puesto que la pendiente de la recta es igual a  $-k$ , la constante de velocidad de esta reacción es igual a  $-5.1 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ .

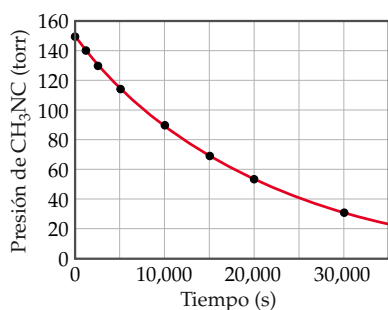
## Reacciones de segundo orden

Una **reacción de segundo orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración de un reactivo elevada a la segunda potencia, o de las concentraciones de dos reactivos distintos, cada una elevada a la primera potencia. Para simplificar, consideraremos reacciones del tipo  $\text{A} \longrightarrow \text{productos}$  o  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{productos}$  que sean de segundo orden respecto a un solo reactivo, A:

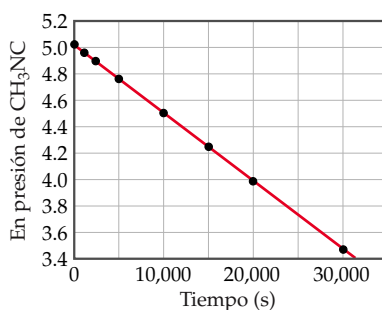
$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]^2$$

Aplicando el cálculo, esta ecuación de velocidad permite deducir la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \quad [14.14]$$



(a)



(b)



Metil isonitrilo



Acetonitrilo

▲ **Figura 14.6** La transformación de metil isonitrilo ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) en acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) es un proceso de primer orden. El metil isonitrilo y el acetonitrilo son isómeros, esto es, moléculas que tienen los mismos átomos dispuestos de diferente forma. Esta reacción es una reacción de isomerización.

◀ **Figura 14.7** (a) Variación de la presión parcial de metil isonitrilo ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) con el tiempo a  $198.9^\circ\text{C}$  durante la reacción  $\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ . (b) Gráfica del logaritmo natural de la presión de  $\text{CH}_3\text{NC}$  en función del tiempo.

Esta ecuación, al igual que la ecuación 14.13, tiene cuatro variables,  $k$ ,  $t$ ,  $[A]_0$  y  $[A]_t$ , cualquiera de las cuales se puede calcular si se conocen las otras tres. La ecuación 14.14 también tiene la forma de una línea recta ( $y = mx + b$ ). Si la reacción es de segundo orden, una gráfica de  $1/[A]_t$  en función de  $t$  dará una línea recta con una pendiente igual a  $k$  y una intersección con el eje  $y$  igual a  $1/[A]_0$ . Una forma de distinguir entre las ecuaciones de primer y de segundo orden consiste en graficar tanto  $\ln[A]_t$  como  $1/[A]_t$  contra  $t$ . Si la gráfica de  $\ln[A]_t$  es lineal, la reacción es de primer orden; si la gráfica de  $1/[A]_t$  es lineal, la reacción es de segundo orden.

#### EJERCICIO TIPO 14.8

Se obtuvieron los siguientes datos de la descomposición en fase gaseosa de dióxido de nitrógeno a 300°C,  $\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ :

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (M)
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

¿De qué orden (primero o segundo) es la reacción respecto a  $\text{NO}_2$ ?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para probar si la reacción es de primero o de segundo orden, se grafican  $\ln[\text{NO}_2]$  y  $1/[\text{NO}_2]$  contra el tiempo. Una u otra gráfica será lineal, lo que nos indicará si la reacción es de primero o de segundo orden.

**Resolución:** Para graficar  $\ln[\text{NO}_2]$  y  $1/[\text{NO}_2]$  en función del tiempo, primero se prepara la tabla siguiente con base en los datos proporcionados:

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (M)	$\ln[\text{NO}_2]$	$1/[\text{NO}_2]$
0.0	0.01000	-4.610	100
50.0	0.00787	-4.845	127
100.0	0.00649	-5.038	154
200.0	0.00481	-5.337	208
300.0	0.00380	-5.573	263

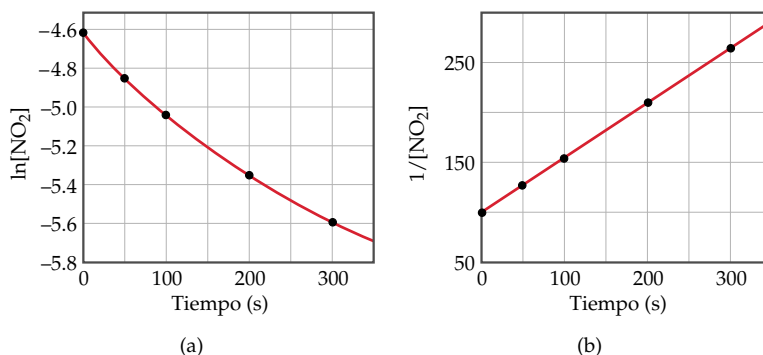
Como se muestra en la figura 14.8 ▼, sólo la gráfica de  $1/[\text{NO}_2]$  contra el tiempo es lineal. Por tanto, la reacción obedece una ecuación de velocidad de segundo orden: velocidad =  $k[\text{NO}_2]^2$ . A partir de la pendiente de esta línea recta se determina que  $k = 0.543 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para la desaparición de  $\text{NO}_2$ .

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Considere una vez más la descomposición de  $\text{NO}_2$  analizada en el ejercicio tipo. La reacción es de segundo orden respecto a  $\text{NO}_2$  con  $k = 0.543 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Si la concentración inicial de  $\text{NO}_2$  en un recipiente cerrado es de  $0.0500 \text{ M}$ , ¿cuál es la concentración que resta al cabo de  $0.500 \text{ h}$ ?

**Respuesta:**  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

► **Figura 14.8** Gráficas de datos cinéticos de la reacción  $\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  a 300°C. Una gráfica de  $\ln[\text{NO}_2]$  en función del tiempo (a) no es lineal, lo que indica que la reacción no es de primer orden respecto a  $\text{NO}_2$ . En cambio, una gráfica de  $1/[\text{NO}_2]$  en función del tiempo (b) es lineal, lo que indica que la reacción es de segundo orden respecto a  $\text{NO}_2$ .



## Vida media

La **vida media** de una reacción,  $t_{1/2}$ , es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a la mitad de su valor original:  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$ . La vida media es una forma conveniente de describir la rapidez con la que una reacción ocurre, especialmente si se trata de un proceso de primer orden. Una reacción rápida tiene una vida media breve.

La vida media de una reacción de primer orden se determina sustituyendo  $[A]_{t_{1/2}}$  en la ecuación 14.12:

$$\begin{aligned}\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} &= -kt_{1/2} \\ \ln \frac{1}{2} &= -kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= -\frac{\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{0.693}{k}\end{aligned}\quad [14.15]$$

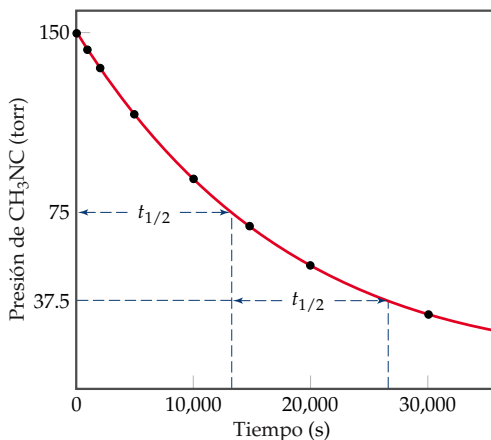
Adviértase que  $t_{1/2}$  de una ecuación de velocidad de primer orden depende sólo de  $k$ . Por tanto, la concentración inicial del reactivo no influye en la vida media de una reacción de primer orden. En consecuencia, la vida media permanece constante a lo largo de la reacción. Si, por ejemplo, la concentración del reactivo es de  $0.120\text{ M}$  en cierto momento de la reacción, será de  $\frac{1}{2}(0.120\text{ M}) = 0.060\text{ M}$  al cabo de una vida media. Cuando pase otra vida media, la concentración descenderá a  $0.030\text{ M}$ , y así sucesivamente.

La figura 14.9 ▼ es una gráfica del cambio de concentración con el tiempo durante la transposición de primer orden del metil isonitrilo a  $198.9^\circ\text{C}$ . La primera vida media aparece en  $13,000\text{ s}$  ( $3.69\text{ h}$ ). En un tiempo  $13,300\text{ s}$  más tarde, la concentración de isonitrilo ha disminuido a la mitad de la mitad, esto es, a un cuarto de la concentración original. *En una reacción de primer orden, la concentración del reactivo disminuye en  $\frac{1}{2}$  en cada uno de una serie de intervalos de tiempo regularmente espaciados ( $t_{1/2}$ ).* El concepto de vida media se emplea extensamente para describir la desintegración radiactiva, un proceso de primer orden que se estudiará detenidamente en la sección 21.4.

En contraste con el comportamiento de las reacciones de primer orden, la vida media de las reacciones de segundo y de otros órdenes depende de la concentración de los reactivos y, por tanto, cambia conforme la reacción avanza. Aplicando la ecuación 14.14, se encuentra que la vida media de una reacción de segundo orden es

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}\quad [14.16]$$

Adviértase que esta vida media depende de la concentración inicial del reactivo.



▼ **Figura 14.9** Presión de metil isonitrilo en función del tiempo. Se muestran dos vidas medias sucesivas de la reacción de isomerización (Figura 14.6).

**EJERCICIO TIPO 14.9**

Estime la vida media de la reacción de  $C_4H_9Cl$  con agua con base en la figura 14.4.

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Para estimar la vida media de una reacción de primer orden a partir de una gráfica, se selecciona una concentración y se determina el tiempo necesario para que la concentración disminuya a la mitad.

**Resolución:** La figura indica que el valor inicial de  $[C_4H_9Cl]$  es de 0.100 M. La vida media de esta reacción de primer orden es el tiempo necesario para que  $[C_4H_9Cl]$  disminuya a 0.050 M, el cual se puede leer de la gráfica. Este punto se presenta en 340 s, aproximadamente.

**Comprobación:** Al final de la segunda vida media, que debe hallarse en 680 s, la concentración debe haber disminuido por otro factor de 2, a 0.025 M. Al inspeccionar la gráfica se ve que así es, en efecto.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Con base en la ecuación 14.15, calcule  $t_{1/2}$  de la descomposición del insecticida descrito en el ejercicio de aplicación 14.7.

**Respuesta:**  $1.0^2 \times 10^3$  s



## La química en acción Bromuro de metilo en la atmósfera

Cuando están presentes en la estratosfera, varias moléculas pequeñas que contienen enlaces carbono-cloro o carbono-bromo son capaces de reaccionar con el ozono ( $O_3$ ) y de contribuir así a la destrucción de la capa de ozono. (La naturaleza de la capa estratosférica de ozono y su importancia para los ecosistemas de la Tierra se estudia en la sección 18.3.)

El que una molécula halogenada contribuya en grado importante a la destrucción de la capa de ozono depende en parte de sus concentraciones cerca de la superficie terrestre y de su duración promedio en la atmósfera. Se necesita un tiempo muy largo para que las moléculas formadas en la superficie terrestre se difundan a través de las capas bajas de la atmósfera (la troposfera) y lleguen a la estratosfera, donde se localiza la capa de ozono (Figura 14.10 ▼). La descomposición en la parte baja de la atmósfera compite con la difusión en la estratosfera.

Los muy controvertidos clorofluorocarbonos, o CFC, contribuyen a la destrucción de la capa de ozono porque tienen tiempos de vida muy largos en la troposfera. En consecuencia, persisten el tiempo suficiente para que una fracción considerable de las moléculas formadas en la superficie alcancen la estratosfera. Otra molécula simple con

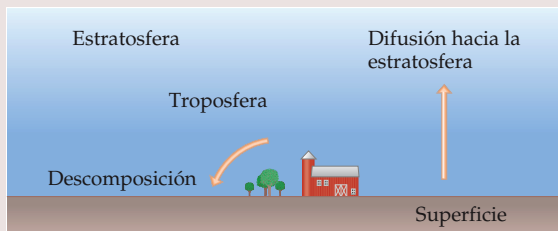
potencial para destruir la capa estratosférica de ozono es el bromuro de metilo ( $CH_3Br$ ). Esta sustancia tiene una amplia variedad de usos, entre ellos el tratamiento antifúngico de semillas vegetales, y, por tanto, ha sido producido en gran cantidad (alrededor de 68 millones de kilogramos por año). En la estratosfera, el enlace C—Br se rompe debido a la absorción de radiación de longitud de onda corta.  $\infty$  (Sección 18.2) Los átomos de Br catalizan la descomposición del  $O_3$ .

El bromuro de metilo se elimina de la parte baja de la atmósfera por diversos mecanismos, entre ellos una reacción lenta con el agua de mar:



Para definir la importancia potencial del  $CH_3Br$  en la destrucción de la capa de ozono, es fundamental conocer con qué rapidez la ecuación 14.7 y todos los demás mecanismos juntos eliminan el  $CH_3Br$  de la atmósfera antes que se difunda en la estratosfera. Los científicos han realizado investigaciones recientes para estimar el tiempo de vida promedio del  $CH_3Br$  en la atmósfera terrestre. Es difícil hacer una estimación de esta índole. No se puede hacer en experimentos de laboratorio porque las condiciones existentes en todo el planeta son demasiado complejas como para simularlas en el laboratorio. En su lugar, los científicos reunieron cerca de 4000 muestras de la atmósfera durante vuelos de aviones por todo el océano Pacífico y las analizaron para detectar la presencia de trazas de varias sustancias orgánicas, entre ellas el bromuro de metilo. Con base en un análisis pormenorizado de los patrones de concentración, consiguieron estimar que el tiempo de residencia atmosférica del  $CH_3Br$  es de  $0.8 \pm 0.1$  año.

El tiempo de residencia atmosférica es igual a la vida media del  $CH_3Br$  en la parte baja de la atmósfera, suponiendo que se descompone por un proceso de primer orden. Es decir, un conjunto de moléculas de  $CH_3Br$  presentes en un momento dado se habrá descompuesto, en promedio, en un 50% al cabo de 0.8 años, en un 75% al cabo de 1.6 años, y así sucesivamente. Un tiempo de residencia de 0.8 años, aunque relativamente breve, es lo suficientemente largo para que el  $CH_3Br$  contribuya en grado importante a la destrucción de la capa de ozono. En 1997 se acordó eliminar paulatinamente el uso de bromuro de metilo en todos los países desarrollados para 2005.



▲ **Figura 14.10** Distribución y destino del bromuro de metilo ( $CH_3Br$ ) en la atmósfera. Una parte del  $CH_3Br$  se elimina de la atmósfera por descomposición, y otra se difunde hacia arriba en la estratosfera, donde contribuye a destruir la capa de ozono. Las velocidades relativas de descomposición y difusión determinan la proporción en que el bromuro de metilo participa en la destrucción de la capa de ozono.

## 14.5 Temperatura y velocidad

La velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta con la temperatura. Por ejemplo, la masa con levadura sube más pronto a temperatura ambiente que si está refrigerada, y las plantas crecen más aprisa en tiempo caluroso que cuando hace frío. Se puede ver literalmente el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción observando una reacción de quimiluminiscencia (una que produce luz). El resplandor característico de las luciérnagas es un conocido ejemplo de quimiluminiscencia. Otro ejemplo es la luz que producen las populares barras luminosas Cyalume<sup>®</sup>, las cuales contienen sustancias químicas que producen quimiluminiscencia al mezclarse. Como se ve en la figura 14.11 ▼, estas barras luminosas producen luz más brillante a una temperatura más alta. La cantidad de luz producida es mayor porque la reacción es más rápida a la temperatura más alta. Aunque el resplandor de la barra luminosa es más brillante al principio, su luminiscencia también se extingue más pronto.

¿Cómo se refleja en la expresión de velocidad este efecto observado experimentalmente? La mayor velocidad a temperatura más alta se debe a un aumento de la constante de velocidad con la temperatura. Por ejemplo, considérese la reacción de primer orden  $\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  (Figura 14.6). La figura 14.12 ▼ muestra la constante de velocidad de esta reacción en función de la temperatura. La constante de velocidad  $k$ , y, por tanto, la velocidad de la reacción, aumenta rápidamente con la temperatura, duplicándose aproximadamente por cada incremento de  $10^\circ\text{C}$ .

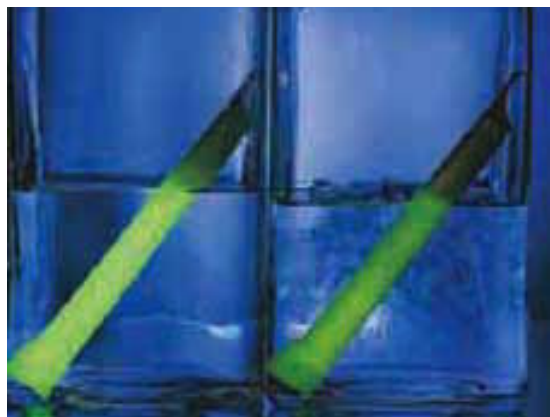
### Modelo de colisiones

Hemos visto que tanto la concentración de los reactivos como la temperatura influyen en las velocidades de reacción. El **modelo de colisiones**, basado en la teoría cinética molecular (Sección 10.7), explica ambos efectos en el nivel molecular. La idea central del modelo de colisiones es que las moléculas deben chocar para que reaccionen. Cuanto más grande es el número de colisiones que ocurren por segundo, tanto mayor es la velocidad de reacción. Por consiguiente, a medida que la concentración de moléculas de reactivo aumenta, el número de colisiones crece, lo que origina un aumento de velocidad de reacción. De acuerdo con la teoría cinética molecular de los gases, asimismo, al subir la temperatura las velocidades moleculares aumentan. Al moverse con más rapidez, las moléculas chocan con más fuerza (más energía) y frecuencia, con lo cual la velocidad de reacción aumenta.

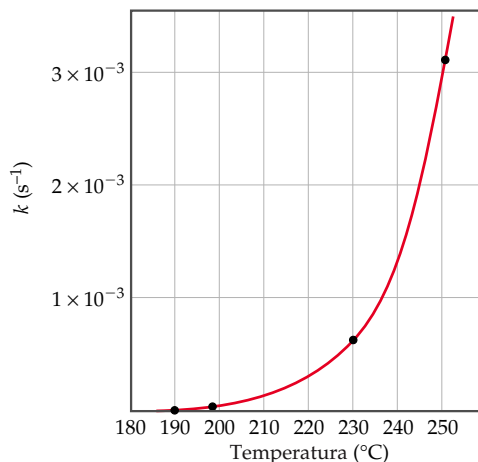
No obstante, para que una reacción se lleve a cabo se necesita más que una simple colisión. En la mayor parte de las reacciones, sólo una pequeñísima fracción de



Ejercicios con el CD-ROM  
Velocidades de reacción  
(Rates of Reaction)



▲ **Figura 14.11** La temperatura influye en la velocidad de la reacción de quimiluminiscencia de las barras luminosas Cyalume<sup>®</sup>. La barra que está en agua caliente (izquierda) resplandece con más intensidad que la que se halla en agua fría (derecha); la reacción es más rápida al principio y produce una luz más brillante a la temperatura más alta.



▲ **Figura 14.12** Variación de la constante de velocidad de primer orden del reacomodo del metil isonitrilo en función de la temperatura. (Los cuatro puntos que se indican se utilizan en el EJERCICIO TIPO 14.11.)



Ejercicios con el CD-ROM  
Actividad de Arrhenius  
(Arrhenius Activity)

las colisiones desembocan en reacción. Por ejemplo, en una mezcla de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  a temperaturas y presiones ordinarias, cada molécula experimenta alrededor de  $10^{10}$  colisiones por segundo. Si cada colisión entre  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  diera por resultado la formación de  $\text{HI}$ , la reacción terminaría en mucho menos de un segundo. En cambio, a temperatura ambiente la reacción avanza con gran lentitud. Sólo alrededor de una de cada  $10^{13}$  colisiones produce una reacción. ¿Qué impide que la reacción ocurra con más rapidez?

### Factor de orientación

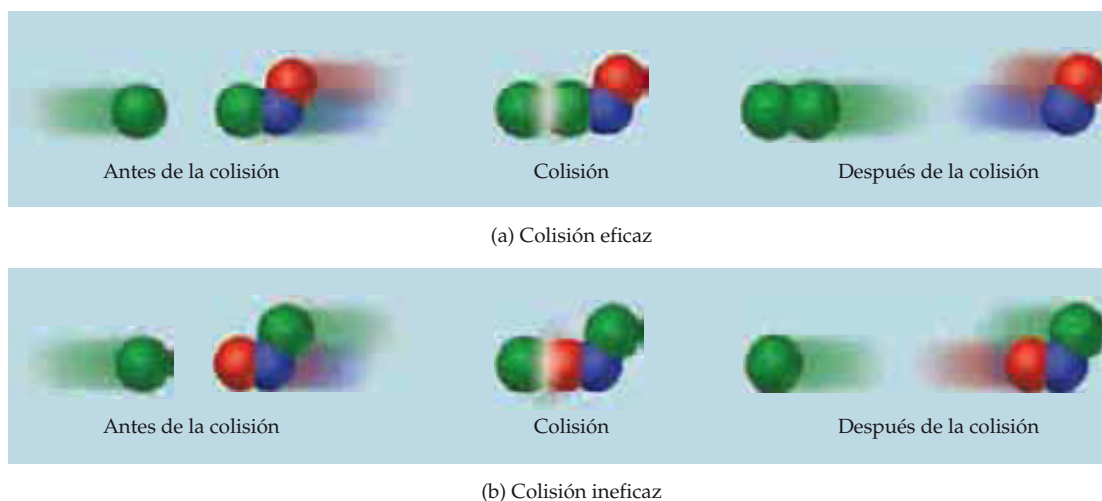
En casi todos los casos es necesario que las moléculas estén orientadas de cierta forma durante las colisiones para que ocurra una reacción. Las orientaciones relativas de las moléculas durante sus colisiones determinan si los átomos tienen las posiciones idóneas para formar enlaces nuevos. Por ejemplo, considérese la reacción de los átomos de  $\text{Cl}$  con  $\text{NOCl}$ :



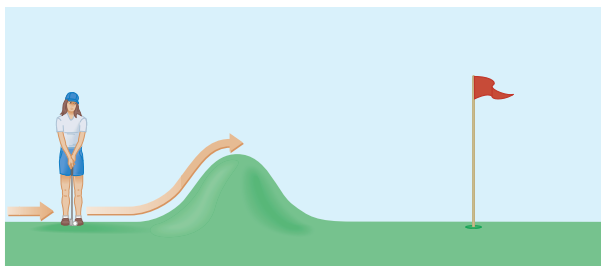
La reacción se llevará a cabo si la colisión junta átomos de  $\text{Cl}$  para formar  $\text{Cl}_2$ , como se muestra en la figura 14.13(a) ▼. En cambio, la colisión que se muestra en la figura 14.13(b) será ineficaz y no formará productos. De hecho, un gran número de colisiones no desembocan en reacción simplemente porque las moléculas no tienen la orientación idónea. Hay, no obstante, otro factor que por lo regular es aún más importante para determinar si una colisión en particular dará por resultado una reacción.

### Energía de activación

El químico sueco Svante Arrhenius sugirió en 1888 que las moléculas deben poseer cierta cantidad mínima de energía para reaccionar. De acuerdo con el modelo de colisiones, esta energía proviene de la energía cinética de las moléculas que chocan. Durante la colisión, la energía cinética se aprovecha para alargar, doblar y, en último término, romper enlaces, lo que origina reacciones químicas. Si las moléculas se mueven demasiado despacio, con energía cinética insuficiente, simplemente rebotan unas con otras sin cambiar. Para que reaccionen, las moléculas que chocan deben tener una energía cinética total igual o mayor que cierto valor mínimo. La energía mínima que se necesita para iniciar una reacción química se llama **energía de activación**,  $E_a$ . El valor de  $E_a$  varía de una reacción a otra.

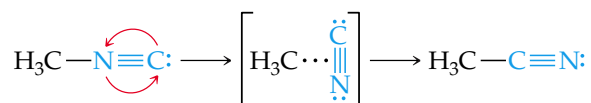


▲ **Figura 14.13** Dos formas posibles de colisión entre átomos de  $\text{Cl}$  y moléculas de  $\text{NOCl}$ . (a) Si las moléculas tienen la orientación apropiada, una colisión con suficiente energía dará lugar a la reacción. (b) Si la orientación de las moléculas que chocan no es la correcta, no hay reacción.

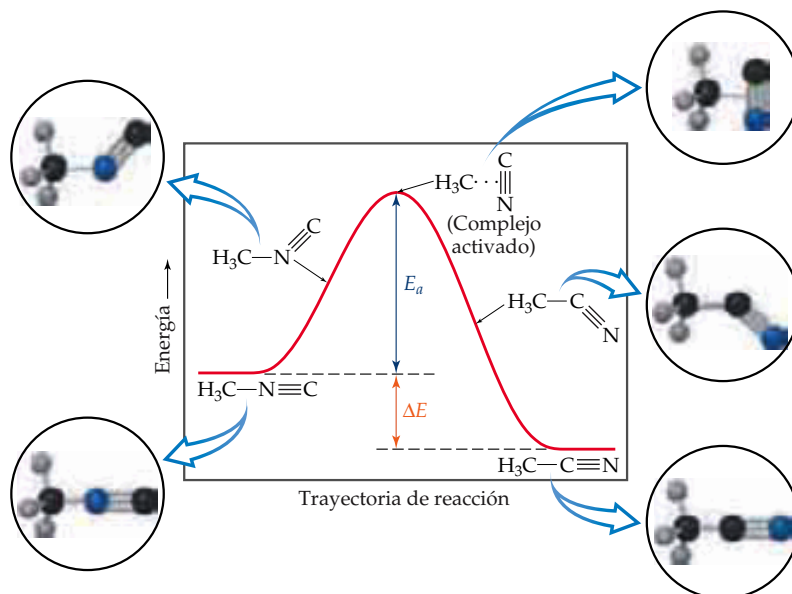


◀ **Figura 14.14** Para desplazar la pelota de golf a las inmediaciones de la copa, la jugadora debe impartir suficiente energía cinética a la pelota para que ésta remonte la barrera representada por el promontorio. Esta situación es análoga a una reacción química, donde las moléculas deben adquirir por colisión la energía suficiente para remontar la barrera que impide la reacción química.

La situación durante las reacciones es algo así como lo que se muestra en la figura 14.14 ▲. La jugadora de golf necesita desplazar su pelota por encima del promontorio hasta los alrededores de la copa. Para ello, debe impartir la energía suficiente con el palo para llevar la pelota hasta la cima del promontorio. Si la energía impartida no es suficiente, la pelota subirá rodando parte del promontorio y luego retrocederá. De forma análoga, las moléculas necesitan cierta energía mínima para romper enlaces existentes durante una reacción química. En la transposición de metil isonitrilo a acetonitrilo, por ejemplo, podemos imaginar que se pasa por un estado intermedio en el que la parte  $\text{N}\equiv\text{C}$  de la molécula yace de costado:



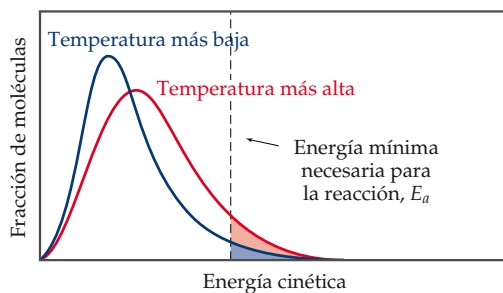
En la figura 14.15 ▼ se muestra el cambio de energía de la molécula durante la reacción. El diagrama muestra que es necesario suministrar energía para alargar el enlace entre el grupo  $\text{H}_3\text{C}$  y el grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$  para que éste último pueda girar. Una vez que el grupo  $\text{N}\equiv\text{C}$  se ha torcido lo suficiente, se comienza a formar el enlace  $\text{C}-\text{C}$  y la energía de la molécula desciende. Así pues, la barrera representa la energía necesaria para forzar la molécula a pasar por el estado intermedio, relativamente inestable, hasta el producto final. La diferencia entre la energía de la molécula inicial y la máxima energía a lo largo de la trayectoria de reacción es la energía de activación:  $E_a$ . La disposición particular de los átomos en la cima de la barrera se conoce como el **complejo activado** o **estado de transición**.



◀ **Figura 14.15** Perfil de energía del reacomodo (isomerización) del metil isonitrilo. La molécula debe remontar la barrera de energía de activación antes de formar el producto: acetonitrilo.



► **Figura 14.16** Distribución de energías cinéticas en una muestra de moléculas gaseosas a dos temperaturas. A la temperatura más alta, un número más grande de moléculas tiene mayor energía. Por tanto, en un instante cualquiera una fracción más grande tendrá más energía que la mínima necesaria para que haya reacción.



La conversión de  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$  en  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  es exotérmica. La figura 14.15, por consiguiente, muestra que el producto tiene menos energía que el reactivo. El cambio de energía de la reacción,  $\Delta E$ , no influye en la velocidad de la reacción. La velocidad depende de la magnitud de  $E_a$ ; en general, cuanto más pequeña es  $E_a$ , tanto más rápida es la reacción. Adviértase que la reacción inversa es endotérmica. La barrera de activación de la reacción inversa es igual a la suma de  $\Delta E$  y  $E_a$  de la reacción directa.

¿Cómo adquiere una molécula de metil isonitrilo en particular la energía suficiente para vencer la barrera de activación? Chocando con otras moléculas. Recuerde-se que, según la teoría cinética de los gases, en un instante dado cualquiera la energía de las moléculas está distribuida en un intervalo amplio. ∞ (Sección 10.7) La figura 14.16 ▲ muestra la distribución de energías cinéticas a dos temperaturas distintas, comparada con la energía mínima necesaria para que haya reacción:  $E_a$ . A la temperatura más alta, una fracción mucho mayor de las moléculas tiene una energía cinética mayor que  $E_a$ , lo que origina una velocidad de reacción mucho más grande.

La fracción de moléculas que tiene una energía igual o mayor que  $E_a$  está dada por la expresión

$$f = e^{-E_a/RT} \quad [14.18]$$

En esta ecuación  $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol-K) y  $T$  es la temperatura absoluta. Para hacerse una idea de la magnitud de  $f$ , supóngase que  $E_a$  es de 100 kJ/mol, un valor representativo de muchas reacciones, y que  $T$  es de 300 K, aproximadamente la temperatura ambiente. El valor calculado de  $f$  es de  $3.8 \times 10^{-18}$ , ¡un número extremadamente pequeño! A 310 K, la fracción es  $f = 1.4 \times 10^{-17}$ . Así pues, un aumento de temperatura de 10 grados produce un incremento de 3.7 veces en el número de moléculas que poseen al menos 100 kJ/mol de energía.

### Ecuación de Arrhenius

Arrhenius observó que, en casi todas las reacciones, el aumento de velocidad con la temperatura no es lineal, como se muestra en la figura 14.12. Descubrió que, en su mayor parte, los datos de reacción obedecían una ecuación basada en tres factores: (a) la fracción de moléculas con energía igual a  $E_a$  o mayor, (b) el número de colisiones que ocurren por segundo y (c) la fracción de las colisiones con la orientación apropiada. Estos tres factores se encuentran incorporados en la **ecuación de Arrhenius**:

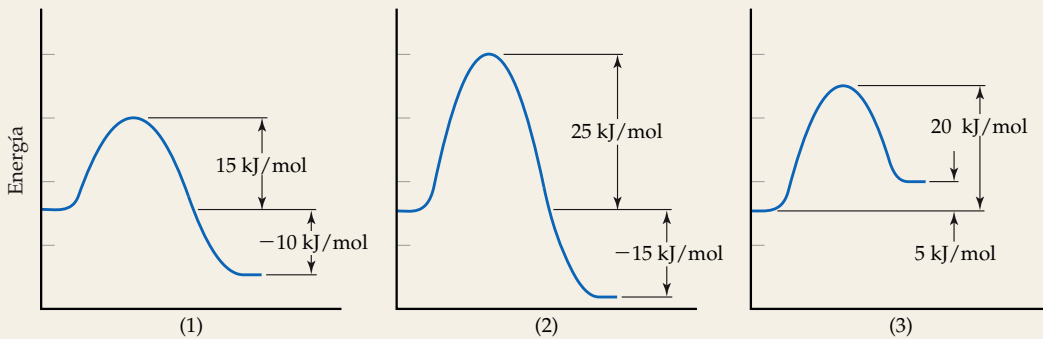
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad [14.19]$$

En esta ecuación  $k$  es la constante de velocidad,  $E_a$ , la energía de activación,  $R$ , la constante de los gases (8.314 J/mol-K), y  $T$ , la temperatura absoluta. El **factor de frecuencia**,  $A$ , se mantiene constante (o casi) al variar la temperatura; está relacionado con la frecuencia de colisión y con la probabilidad de que las colisiones tengan una orientación favorable para reaccionar.\* Conforme la magnitud de  $E_a$  aumenta,  $k$  disminuye porque la fracción de moléculas con la energía necesaria es más pequeña. Por tanto, *la velocidad de reacción disminuye conforme  $E_a$  aumenta*.

\* Debido a que la frecuencia de colisión aumenta con la temperatura,  $A$  también presenta cierta dependencia respecto de la temperatura, pero ésta es pequeña en comparación con el término exponencial. Por consiguiente, se considera que  $A$  es aproximadamente constante.

**EJERCICIO TIPO 14.10**

Considere una serie de reacciones que presentan los siguientes perfiles de energía:



Suponiendo que las tres reacciones tienen factores de frecuencia casi equivalentes, ordene las reacciones de la más lenta a la más rápida.

**Solución**

Cuanto menor es la energía de activación, tanto más rápida es la reacción. El valor de  $\Delta E$  no influye en la velocidad. Por tanto, el orden es (2) < (3) < (1).

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Imagine que se invierten estas reacciones. Ordene estas reacciones inversas de la más lenta a la más rápida.

**Respuesta:** (2) < (1) < (3) porque los valores de  $E_a$  son de 40, 25 y 15 kJ/mol, respectivamente.

**Cómo determinar la energía de activación**

Tomando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación 14.19 se tiene

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [14.20]$$

La ecuación 14.20 tiene la forma de una línea recta; predice que una gráfica de  $\ln k$  en función de  $1/T$  será una recta con pendiente igual a  $-E_a/R$  e intersección con el eje  $y$  igual a  $\ln A$ . Por tanto, la energía de activación se determina midiendo  $k$  a una serie de temperaturas, graficando  $\ln k$  en función de  $1/T$  y calculando  $E_a$  a partir de la pendiente de la recta resultante.

También se puede evaluar  $E_a$  por un método no gráfico mediante la ecuación 14.20 si se conoce la constante de velocidad de la reacción a dos o más temperaturas. Por ejemplo, supóngase que a dos temperaturas diferentes,  $T_1$  y  $T_2$ , cierta reacción tiene las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$ . Con respecto a cada condición, se tiene que

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \text{y} \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

Restando  $\ln k_2$  de  $\ln k_1$  se obtiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left( -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \right) - \left( -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \right)$$

Simplificando y reorganizando la ecuación se obtiene

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [14.21]$$

La ecuación 14.21 ofrece una forma conveniente de calcular la constante de velocidad,  $k_1$ , a cierta temperatura,  $T_1$ , cuando se conoce la energía de activación y la constante de velocidad,  $k_2$ , a otra temperatura,  $T_2$ .

**EJERCICIO TIPO 14.11**

La tabla siguiente muestra las constantes de velocidad del reacomodo del metil isonitrilo a diversas temperaturas (éstos son los datos de la figura 14.12):

Temperatura (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
189.7	$2.52 \times 10^{-5}$
198.9	$5.25 \times 10^{-5}$
230.3	$6.30 \times 10^{-4}$
251.2	$3.16 \times 10^{-3}$

(a) Con base en estos datos, calcule la energía de activación de la reacción. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 430.0 K?

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Se tienen las constantes de velocidad,  $k$ , medidas a varias temperaturas. Se puede obtener  $E_a$  de la pendiente de una gráfica de  $\ln k$  contra de  $1/T$ . Una vez conocida  $E_a$ , se calcula la constante de velocidad a 430.0 K a partir de la ecuación 14.21 y los datos de velocidad conocidos.

**Resolución:** (a) Primero se deben convertir las temperaturas de grados Celsius a Kelvin. Después, se toma el inverso de cada temperatura,  $1/T$ , y el logaritmo natural de cada constante de velocidad,  $\ln k$ . Esto da la tabla siguiente:

$T$ (K)	$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln k$
462.9	$2.160 \times 10^{-3}$	-10.589
472.1	$2.118 \times 10^{-3}$	-9.855
503.5	$1.986 \times 10^{-3}$	-7.370
524.4	$1.907 \times 10^{-3}$	-5.757

Una gráfica de  $\ln k$  contra de  $1/T$  da una línea recta, como se muestra en la figura 14.17 ►. La pendiente de la recta se obtiene eligiendo dos puntos distantes, como se indica, y usando las coordenadas de cada uno:

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6.6 - (-10.4)}{0.00195 - 0.00215} = -1.9 \times 10^4$$

Como los logaritmos no tienen unidades, el numerador de esta ecuación es adimensional. El denominador tiene las unidades de  $1/T$ , es decir, K<sup>-1</sup>. Por tanto, las unidades globales de la pendiente son K. La pendiente es igual a  $-E_a/R$ . Se usa el valor de la constante molar de los gases  $R$  en unidades de J/mol·K (Tabla 10.2). Así se obtiene

$$\begin{aligned} \text{Pendiente} &= -\frac{E_a}{R} \\ E_a &= -(\text{pendiente})(R) = -(-1.9 \times 10^4 \text{ K}) \left( 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) \left( \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) \\ &= 1.6 \times 10^2 \text{ kJ/mol} = 160 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Damos la energía de activación con sólo dos cifras significativas porque nos limita la precisión con la que se puede leer la gráfica de la figura 14.17.

(b) Para determinar la constante de velocidad,  $k_1$ , a  $T_1 = 430.0$  K, se aplica la ecuación 14.21 con  $E_a = 160$  kJ/mol y una de las constantes de velocidad y temperaturas de los datos proporcionados, como, por ejemplo,  $k_2 = 2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $T_2 = 462.9$  K:

$$\ln \left( \frac{k_1}{2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \right) = \left( \frac{160 \text{ kJ/mol}}{8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}} \right) \left( \frac{1}{462.9 \text{ K}} - \frac{1}{430.0 \text{ K}} \right) \left( \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = -3.18$$

Por tanto,

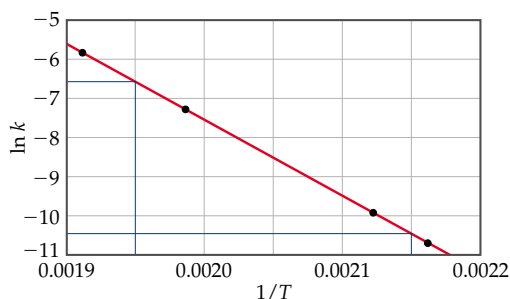
$$\begin{aligned} \frac{k_1}{2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} &= e^{-3.18} = 4.15 \times 10^{-2} \\ k_1 &= (4.15 \times 10^{-2})(2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Adviértase que las unidades de  $k_1$  son las mismas que las de  $k_2$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Con base en los datos del ejercicio tipo 14.11, calcule la constante de velocidad del reacomodo del metil isonitrilo a 280°C.

**Respuesta:**  $2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$



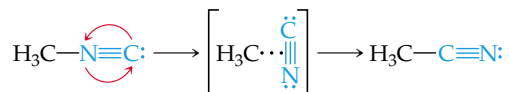
◀ **Figura 14.17** Logaritmo natural de la constante de velocidad del reacomodo de metil isonitrilo en función de  $1/T$ . La ecuación de Arrhenius predice la relación lineal.

## 14.6 Mecanismos de reacción

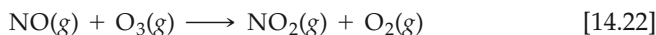
Una ecuación balanceada de una reacción química indica las sustancias presentes al comienzo de la reacción y las que se producen conforme la reacción se lleva a cabo. Sin embargo, no provee información acerca de cómo ocurre la reacción. El proceso por el que se lleva a cabo una reacción se llama **mecanismo de reacción**. En el nivel más refinado, un mecanismo de reacción describe con gran detalle el orden de ruptura y formación de enlaces y los cambios en las posiciones relativas de los átomos en el curso de la reacción. Comenzaremos con descripciones más rudimentarias de cómo ocurren las reacciones, con consideraciones adicionales acerca de la naturaleza de las colisiones que originan la reacción.

### Pasos elementales

Hemos visto que las reacciones ocurren como resultado de colisiones entre moléculas reaccionantes. Por ejemplo, las colisiones entre moléculas de metil isonitrilo ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) proporcionan la energía que hace posible el reacomodo del  $\text{CH}_3\text{NC}$ :



De forma análoga, al parecer la reacción entre  $\text{NO}$  y  $\text{O}_3$  para formar  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$  ocurre como resultado de una sola colisión entre moléculas de  $\text{NO}$  y  $\text{O}_3$  con la orientación idónea y la energía suficiente:

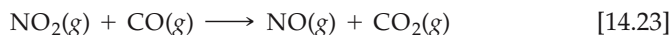


Ambos procesos ocurren en un único evento o paso, y se conocen como **pasos elementales** (o procesos elementales).

El número de moléculas que participan como reactivos en un paso elemental define la **molecularidad** del paso. Si interviene una sola molécula, la reacción es **unimolecular**. El reacomodo del metil isonitrilo es un proceso unimolecular. Los pasos elementales en los que chocan dos moléculas reaccionantes son **bimoleculares**. La reacción entre  $\text{NO}$  y  $\text{O}_3$  (Ecuación 14.22) es bimolecular. Los pasos elementales en los que se produce la colisión simultánea de tres moléculas son **termoleculares**. Los pasos termoleculares son muchísimo menos probables que los procesos unimoleculares o bimoleculares, y rara vez se presentan. La probabilidad de que cuatro o más moléculas choquen simultáneamente con alguna regularidad es aún más remota; en consecuencia, nunca se propone este tipo de colisiones como parte de un mecanismo de reacción.

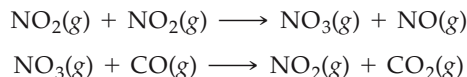
### Mecanismos de pasos múltiples

El cambio neto representado por una ecuación química balanceada suele ocurrir por un *mecanismo de pasos múltiples*, que consiste en una serie de pasos elementales. Por ejemplo, considérese la reacción entre  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}$ :



Ejercicios con el CD-ROM  
Reacción bimolecular  
(Bimolecular Reaction)

Por debajo de 225°C, esta reacción parece ocurrir en dos pasos elementales, cada uno de ellos bimolecular. Primero, chocan dos moléculas de NO<sub>2</sub> y se transfiere un átomo de oxígeno de una a la otra. El NO<sub>3</sub> resultante choca entonces con una molécula de CO y le transfiere un átomo de oxígeno:



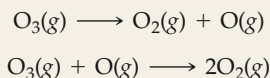
La suma de los pasos elementales de un mecanismo de pasos múltiples debe dar siempre la ecuación química del proceso total. En este ejemplo la suma de los pasos elementales es



Al simplificar esta ecuación eliminando las sustancias que aparecen a ambos lados de la flecha se obtiene la ecuación 14.23, la ecuación neta del proceso. Debido a que el NO<sub>3</sub> no es ni reactivo ni producto de la reacción global —se forma en un paso elemental y se consume en el siguiente—, se trata de un **intermediario**. En los mecanismos de pasos múltiples participa uno o más intermediarios.

#### EJERCICIO TIPO 14.12

Se ha propuesto que la conversión de ozono en O<sub>2</sub> ocurre en dos pasos elementales:



(a) Describa la molecularidad de cada paso de este mecanismo. (b) Escriba la ecuación de la reacción global. (c) Identifique el o los intermediarios.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** La molecularidad de cada paso depende del número de moléculas reaccionantes de ese paso. La ecuación global es la suma de las ecuaciones de los pasos elementales. El intermediario es una sustancia que se forma en un paso y se utiliza en otro y que, por tanto, no forma parte de la ecuación de la reacción global.

**Resolución:** (a) En el primer paso elemental interviene un solo reactivo y es, en consecuencia, unimolecular. El segundo paso, en el que participan dos moléculas reaccionantes, es bimolecular.

(b) La suma de los dos pasos elementales es



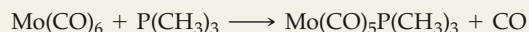
Dado que el O(g) aparece en ambos lados de la ecuación, se puede eliminar para obtener la ecuación neta del proceso químico:



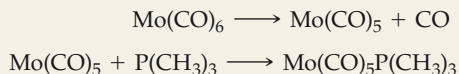
(c) El intermediario es O(g). No es ni un reactivo original ni un producto final, pero se forma en el primer paso y se consume en el segundo.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con respecto a la reacción



El mecanismo que se propone es



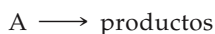
(a) ¿Es el mecanismo propuesto congruente con la ecuación de la reacción global? (b) Identifique el o los intermediarios.

**Respuestas:** (a) Sí, la suma de las dos ecuaciones da la ecuación de la reacción; (b) Mo(CO)<sub>5</sub>

## Ecuaciones de velocidad para pasos elementales

En la sección 14.3 se insistió en que es necesario establecer experimentalmente las ecuaciones de velocidad; no es posible predecirlas con base en los coeficientes de ecuaciones químicas balanceadas. Ahora ya podemos comprender la razón: toda reacción se compone de una serie de uno o más pasos elementales, y las ecuaciones de velocidad y la rapidez relativa de estos pasos determinan la ecuación global de velocidad. De hecho, es posible establecer la ecuación de velocidad a partir de su mecanismo, como pronto veremos. Así pues, nuestro próximo objetivo en cinética consiste en llegar a mecanismos de reacción que originen ecuaciones de velocidad congruentes con las que se observan experimentalmente. Comenzaremos examinando las ecuaciones de velocidad de pasos elementales.

Los pasos elementales son significativos en un sentido muy importante: *si se sabe que una reacción es un paso elemental, entonces se conoce su ecuación de velocidad*. La ecuación de velocidad de un paso elemental se basa directamente en su molecularidad. Por ejemplo, considérese el proceso unimolecular general.



Conforme el número de moléculas de A aumenta, el número de las que se descomponen en un intervalo de tiempo dado aumenta proporcionalmente. Por tanto, la velocidad de un proceso unimolecular es de primer orden:

$$\text{Velocidad} = k[A]$$

En el caso de pasos elementales bimoleculares, la ecuación de velocidad es de segundo orden, como en el ejemplo que sigue:



La ecuación de velocidad de segundo orden se deduce directamente de la teoría de colisiones. Si se duplica la concentración de A, se duplicará el número de colisiones entre moléculas de A y B; de igual manera, si se duplica [B], se duplicará el número de colisiones. Por consiguiente, la ecuación de velocidad será de primer orden respecto a [A] y a [B], y de segundo orden global.

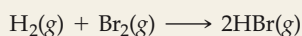
La tabla 14.3  $\blacktriangledown$  muestra las ecuaciones de velocidad de todos los pasos elementales factibles. Adviértase que la ecuación de velocidad de cada tipo de paso elemental se deduce directamente de la molecularidad de ese paso. Es importante, sin embargo, recordar que es imposible saber si en la reacción interviene uno o varios pasos elementales con sólo examinar la ecuación química balanceada.

**TABLA 14.3 Pasos elementales y sus ecuaciones de velocidad**

Molecularidad	Paso elemental	Ecuación de velocidad
Unimolecular	$A \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]$
Bimolecular	$A + A \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]^2$
Bimolecular	$A + B \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A][B]$
Termolecular	$A + A + A \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]^3$
Termolecular	$A + A + B \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]^2[B]$
Termolecular	$A + B + C \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A][B][C]$

### EJERCICIO TIPO 14.13

Si la reacción siguiente se lleva a cabo en un solo paso elemental, prediga su ecuación de velocidad:



#### Solución

**Análisis y estrategia:** Dado que se supone que la reacción ocurre en un solo paso elemental, es posible escribir la ecuación de velocidad tomando los coeficientes de los reactivos de la ecuación como los órdenes de reacción.

**Resolución:** Si esta reacción consta de un solo paso elemental, ese paso es bimolecular: en él participa una molécula de  $\text{H}_2$  con una molécula de  $\text{Br}_2$ . Por tanto, la ecuación de velocidad es de primer orden respecto a cada reactivo y de segundo orden global:

$$\text{Velocidad} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]$$

**Comentario:** Los estudios experimentales de esta reacción indican que tiene una ecuación de velocidad muy distinta:

$$\text{Velocidad} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Puesto que la ecuación de velocidad experimental difiere de la que se obtiene suponiendo un solo paso elemental, se concluye que el mecanismo consta de más de un paso elemental.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Considere la reacción siguiente:  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$ . (a) Escriba la ecuación de velocidad de la reacción, suponiendo que comprende un solo paso elemental. (b) ¿Es probable un mecanismo de un solo paso para esta reacción?

**Respuestas:** (a) velocidad =  $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$ ; (b) no, porque las reacciones termoleculares son muy raras.

### Ecuaciones de velocidad de mecanismos de pasos o etapas múltiples

Como en el caso de la reacción del ejercicio tipo 14.13, la mayor parte de las reacciones químicas se llevan a cabo por mecanismos con más de un paso elemental. Cada paso tiene una constante de velocidad y una energía de activación propias. Es frecuente que uno de los pasos sea mucho más lento que los demás. La velocidad global de la reacción no puede ser mayor que la velocidad del paso elemental más lento de su mecanismo. Debido a que el paso lento limita la velocidad de reacción global, se le conoce como el **paso determinante de la velocidad** (o *paso limitante de la velocidad*).

Para comprender el concepto de paso determinante de la velocidad, considérese una carretera de cuota con dos plazas de cobro (Figura 14.18 ▼). Mediremos la rapidez con la que los autos salen de la carretera de cuota. Los autos entran a la carretera en el punto 1 y atraviesan la plaza de cobro A; luego pasan un punto intermedio 2 antes de atravesar la plaza de cobro B. Al salir, pasan por el punto 3. Por consiguiente, podemos imaginar que este recorrido ocurre en dos pasos elementales:

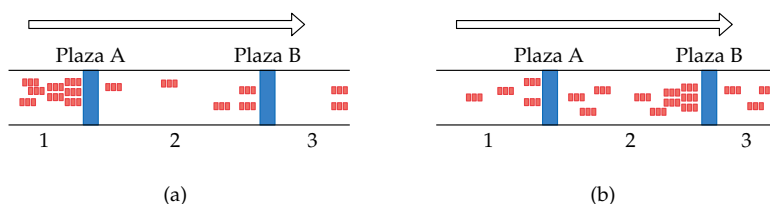
Paso 1: Punto 1  $\longrightarrow$  punto 2 (pasando la plaza A)

Paso 2: Punto 2  $\longrightarrow$  punto 3 (pasando la plaza B)

Global: Punto 1  $\longrightarrow$  punto 3 (pasando la plaza A y B)

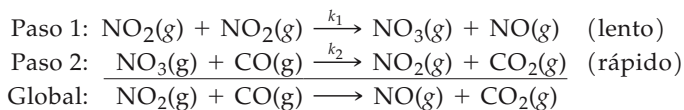
Ahora supóngase que varias de las casetas de la plaza A no están funcionando, de modo que el tráfico se acumula ante ella [Figura 14.18(a)]. La rapidez con la que los autos pueden llegar al punto 3 está limitada por la rapidez con la que pueden atravesar el embotellamiento de tráfico de la plaza A. Por tanto, el paso 1 es el paso determinante de la velocidad del recorrido por la carretera de cuota. En cambio, si el tráfico fluye con rapidez por la plaza A pero se retarda en la plaza B [(Figura 14.18(b)], habrá una acumulación de autos en la región intermedia entre las plazas. En este caso el paso 2 es determinante de la velocidad: la rapidez con la que los autos pueden recorrer la carretera de cuota está limitada por la rapidez con la que pueden atravesar la plaza B.

► **Figura 14.18** El flujo de tráfico en una carretera de cuota está limitado por el flujo de tráfico a través de la plaza de cobro más lenta. Al pasar los autos del punto 1 al punto 3, atraviesan las plazas A y B. En (a), la velocidad a la que los autos alcanzan el punto 3 está limitada por la rapidez con la que pueden atravesar la plaza A; pasar del punto 1 al punto 2 es el paso determinante de la velocidad. En (b), pasar del punto 2 al punto 3 es el paso determinante de la velocidad.



Del mismo modo, el paso más lento de una reacción de pasos múltiples determina la velocidad global. Por analogía con la figura 14.18(a), la velocidad de un paso más rápido que sigue al paso determinante de la velocidad no influye en la velocidad global. Si el paso lento no es el primero, como en la figura 14.18(b), los pasos previos más rápidos forman productos intermedios que se acumulan antes de ser consumidos en el paso lento. En ambos casos *el paso determinante de la velocidad gobierna la ecuación de velocidad de la reacción global*

Por debajo de 225°C, se halla experimentalmente que la ecuación de velocidad de la reacción entre NO<sub>2</sub> y CO que produce NO y CO<sub>2</sub> (Ecuación 14.23) es de segundo orden respecto a NO<sub>2</sub> y de orden cero respecto a CO: Velocidad =  $k[\text{NO}_2]^2$ . ¿Podemos proponer un mecanismo de reacción congruente con esta ecuación de velocidad? Considérese el siguiente mecanismo en dos pasos:\*



El paso 2 es mucho más rápido que el paso 1; es decir,  $k_2 \gg k_1$ . El intermediario NO<sub>3</sub>(g) se produce lentamente en el paso 1 y se consume de inmediato en el paso 2.

Dado que el paso 1 es lento y el paso 2 es rápido, el paso 1 es determinante de la velocidad. Por tanto, la velocidad de la reacción global es igual a la velocidad del paso 1, y la ecuación de velocidad de la reacción global es igual a la ecuación de velocidad del paso 1. Este paso es un proceso bimolecular cuya ecuación de velocidad es

$$\text{Velocidad} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

Así pues, la ecuación de velocidad que este mecanismo predice concuerda con la que se observa experimentalmente.

¿Sería posible proponer un mecanismo de un paso para la reacción precedente? Podría suponerse que la reacción global es un solo proceso elemental bimolecular que implica la colisión de una molécula de NO<sub>2</sub> con una de CO. Sin embargo, la ley de velocidad que este mecanismo predice sería

$$\text{Velocidad} = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$$

Como este mecanismo predice una ecuación de velocidad diferente de la que se observa experimentalmente, se desecha.

### Mecanismos con un paso inicial rápido

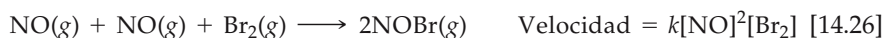
Es difícil deducir la ecuación de velocidad de un mecanismo en el que un intermediario es un reactivo en el paso determinante de la velocidad. Esta situación se presenta en mecanismos de pasos múltiples cuando el primer paso *no* es determinante de la velocidad. Considérese un ejemplo: la reacción en fase gaseosa de óxido nítrico (NO) con bromo (Br<sub>2</sub>).



La ecuación de velocidad de esta reacción, determinada experimentalmente, es de segundo orden respecto a NO y de primer orden respecto a Br<sub>2</sub>:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2] \quad [14.25]$$

Se busca un mecanismo congruente con esta ecuación de velocidad. Una posibilidad es que la reacción ocurra en un solo paso termolecular:

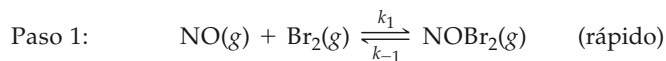


\* El subíndice de la constante de velocidad identifica el paso elemental en cuestión. Así,  $k_1$  es la constante de velocidad del paso 1,  $k_2$ , la constante de velocidad del paso 2, y así sucesivamente. Un subíndice negativo se refiere a la constante de velocidad del inverso de un paso elemental. Por ejemplo,  $k_{-1}$  es la constante de velocidad del inverso del primer paso.



Como se comentó en el ejercicio de aplicación 14.13, esto no parece probable porque los procesos termoleculares son muy raros.

Considérese otro mecanismo que no requiere pasos termoleculares:



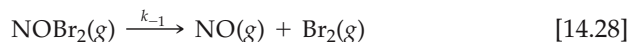
En este mecanismo el paso 1 comprende en realidad dos procesos: una reacción directa y su inversa.

Puesto que el paso 2 es el proceso lento, determinante de la velocidad, la velocidad de la reacción global está gobernada por la ecuación de velocidad de ese paso.

$$\text{Velocidad} = k[\text{NOBr}_2][\text{NO}] \quad [14.27]$$

Sin embargo,  $\text{NOBr}_2$  es un intermediario que se genera en el paso 1. Los intermediarios son por lo regular moléculas inestables cuya concentración es baja y no se conoce. Así pues, nuestra ecuación de velocidad depende de la concentración desconocida de un intermediario.

Afortunadamente, con ayuda de ciertos supuestos se puede expresar la concentración del intermediario ( $\text{NOBr}_2$ ) en términos de las concentraciones de los reactivos de partida ( $\text{NO}$  y  $\text{Br}_2$ ). Primero se supone que el  $\text{NOBr}_2$  es intrínsecamente inestable y que no se acumula en proporción importante en la mezcla de reacción. Una vez formado, el  $\text{NOBr}_2$  se puede consumir de dos maneras: reaccionando con  $\text{NO}$  para formar  $\text{NOBr}$ , o descomponiéndose en  $\text{NO}$  y  $\text{Br}_2$ . La primera de estas posibilidades es el paso 2, un proceso lento. La segunda es el inverso del paso 1, un proceso unimolecular:



Puesto que el paso 2 es lento, se supone que la mayor parte del  $\text{NOBr}_2$  se descompone de acuerdo con la ecuación 14.28. De este modo, se tiene que tanto la reacción directa como la inversa del paso 1 ocurren mucho más rápidamente que la del paso 2. Debido a que ocurren con rapidez en comparación con la reacción del paso 2, los procesos directo e inverso del paso 1 establecen un equilibrio. Ya hemos visto ejemplos de equilibrios dinámicos: en el equilibrio entre un líquido y su vapor (Sección 11.5) y entre un soluto sólido y su disolución. (Sección 13.3) Como en todo equilibrio dinámico, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. Por tanto, podemos igualar la expresión de velocidad de la reacción directa del paso 1 a la expresión de velocidad de la reacción inversa:

$$k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{NOBr}_2]$$

Velocidad de la reacción directa                      Velocidad de la reacción inversa

Despejando  $[\text{NOBr}_2]$  se obtiene

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{Br}_2]$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación de velocidad del paso determinante de la velocidad (Ecuación 14.27) se obtiene

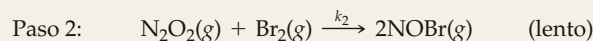
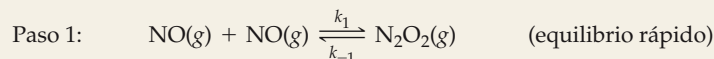
$$\text{Velocidad} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

Esto es congruente con la ecuación de velocidad experimental (Ecuación 14.25). La constante de velocidad experimental,  $k$ , es igual a  $k_2 k_1 / k_{-1}$ . Este mecanismo, en el que intervienen sólo procesos unimoleculares y bimoleculares, es mucho más probable que el paso termolecular único (Ecuación 14.26).

En general, siempre que a un paso lento le antecede un paso rápido, se puede despejar la concentración de un intermediario suponiendo que se establece un equilibrio en el primer paso.

**EJERCICIO TIPO 14.14**

Demuestre que el siguiente mecanismo de la ecuación 14.24 también genera una ecuación de velocidad congruente con la que se observa experimentalmente:

**Solución**

**Análisis y estrategia:** La ecuación de velocidad del paso elemental lento de un mecanismo determina la ecuación de velocidad de la reacción global que se encuentra experimentalmente. Por tanto, primero se escribe la ecuación de velocidad con base en la molecularidad del paso lento. En este caso, en el paso lento interviene como reactivo el intermediario  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Las ecuaciones de velocidad experimentales, sin embargo, no contienen la concentración de los intermediarios, sino que se expresan en términos de las sustancias de partida. En consecuencia, es necesario relacionar la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_2$  con la del  $\text{NO}$  suponiendo que se establece un equilibrio en el primer paso.

**Resolución:** El segundo paso es determinante de la velocidad; por tanto, la velocidad global es

$$\text{Velocidad} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{Br}_2]$$

Se despeja la concentración del intermediario  $\text{N}_2\text{O}_2$  suponiendo que se establece un equilibrio en el paso 1; por tanto, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2$$

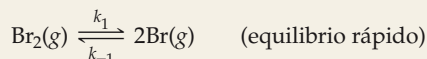
Sustituyendo esta expresión en la de velocidad se obtiene

$$\text{Velocidad} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$

Así pues, este mecanismo también da una ecuación de velocidad congruente con la experimental.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

El primer paso de un mecanismo en el que reacciona el bromo es



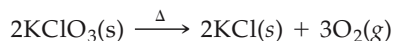
¿Cuál es la expresión que relaciona la concentración de  $\text{Br}(g)$  con la de  $\text{Br}_2(g)$ ?

**Respuesta:**  $[\text{Br}] = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2] \right)^{1/2}$

## 14.7 Catálisis

Un **catalizador** es una sustancia que modifica la rapidez de una reacción química sin sufrir un cambio químico permanente en el proceso. Los catalizadores son muy comunes; casi todas las reacciones del organismo, de la atmósfera, de los océanos o de la química industrial ocurren con ayuda de catalizadores.

Es probable que sus prácticas de laboratorio hayan incluido la reacción en la que se produce oxígeno calentando clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ):

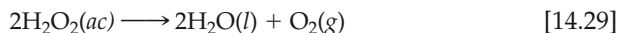


En ausencia de un catalizador, el  $\text{KClO}_3$  no se descompone fácilmente, aun calentando intensamente. Sin embargo, si se mezcla dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) negro con el  $\text{KClO}_3$  antes de calentar, la reacción ocurre con gran facilidad. El  $\text{MnO}_2$  se puede recuperar prácticamente sin cambio de esta reacción, de modo que el proceso químico total sigue siendo claramente el mismo. Así pues, el  $\text{MnO}_2$  actúa como catalizador de la descomposición de  $\text{KClO}_3$ .

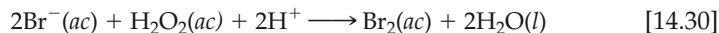
Gran parte de la investigación química industrial se dedica a la búsqueda de nuevos y más eficaces catalizadores de reacciones de importancia comercial. También se destinan considerables esfuerzos de investigación a buscar medios de inhibir o eliminar ciertos catalizadores que favorecen reacciones indeseables, como las que corroen metales, envejecen nuestro cuerpo y provocan caries dentales.

### Catálisis homogénea

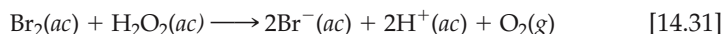
Un catalizador que está presente en la misma fase que las moléculas reaccionantes es un **catalizador homogéneo**. Los ejemplos abundan, tanto en disolución como en fase gaseosa. Considérese, por ejemplo, la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso,  $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$ , en agua y oxígeno:



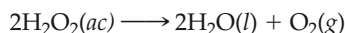
En ausencia de un catalizador, esta reacción se lleva a cabo con extrema lentitud. Numerosas sustancias catalizan la reacción, incluso el ion bromuro,  $\text{Br}^-(ac)$ , como se muestra en la figura 14.19(a)▼. El ion bromuro reacciona con el peróxido de hidrógeno en disolución ácida, con formación de bromo acuoso y agua:



El color pardo que se observa en la figura 14.19(b) indica la formación de  $\text{Br}_2(ac)$ . Si ésta fuera la reacción total, el ion bromuro no sería un catalizador porque cambia químicamente durante la reacción. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno también reacciona con el  $\text{Br}_2(ac)$  generado en la ecuación 14.30:

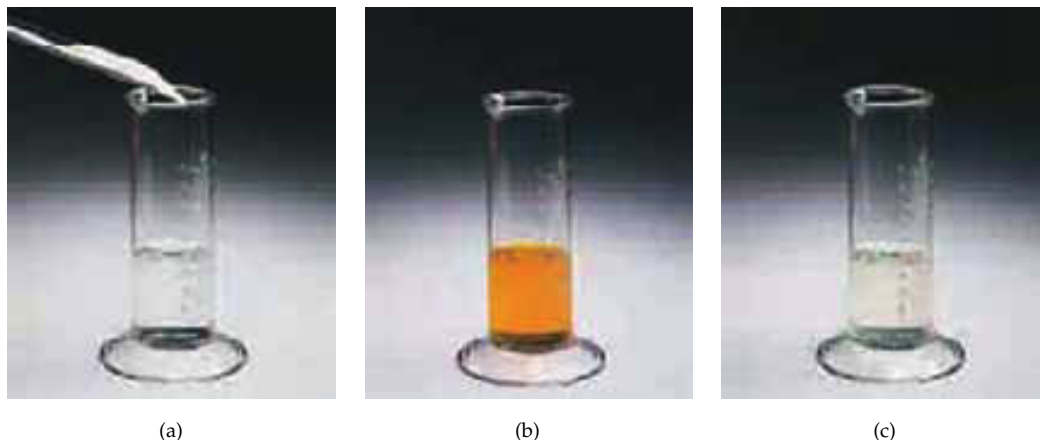
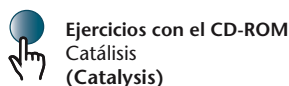


El burbujeo que se observa en la figura 14.19(b) se debe a la formación de  $\text{O}_2(g)$ . La suma de las ecuaciones 14.30 y 14.31 es simplemente la ecuación 14.29:

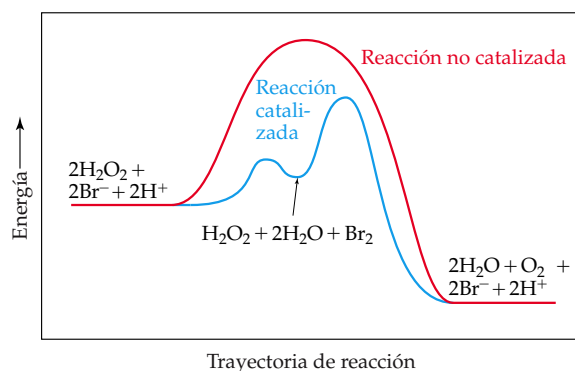


Cuando se ha descompuesto todo el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , queda una disolución incolora de  $\text{Br}^-(ac)$ , como se observa en la figura 14.19(c). El ion bromuro es, por consiguiente, un verdadero catalizador de la reacción porque acelera la reacción global sin sufrir ningún cambio neto. En cambio, el  $\text{Br}_2$  es un intermediario porque primero se forma (Ecuación 14.30) y luego se consume (Ecuación 14.31).

Según la ecuación de Arrhenius (Ecuación 14.19), la constante de velocidad ( $k$ ) está determinada por la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $A$ ). Un catalizador influye en la velocidad de reacción alterando el valor ya sea de  $E_a$  o de



▲ **Figura 14.19** (a) En ausencia de catalizador, el  $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$  se descompone muy lentamente. (b) Poco después de la adición de una pequeña cantidad de  $\text{NaBr}(ac)$  al  $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$ , la disolución se torna parda porque se genera  $\text{Br}_2$  (Ecuación 14.30). La acumulación de  $\text{Br}_2$  provoca un rápido desprendimiento de  $\text{O}_2(g)$ , de acuerdo con la ecuación 14.31. (c) Cuando todo el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ha descompuesto, queda una disolución incolora de  $\text{NaBr}(ac)$ . Así pues, el  $\text{NaBr}$  ha catalizado la reacción sin ser consumido durante ella.



◀ **Figura 14.20** Perfiles de energía de la descomposición no catalizada de peróxido de hidrógeno y de la reacción catalizada por  $\text{Br}^-$ . La reacción catalizada comprende dos pasos sucesivos, cada uno de los cuales tiene una energía de activación menor que la de la reacción no catalizada. Adviértase que el catalizador no altera las energías de los reactivos y productos.

A. Los efectos catalíticos más notables son consecuencia de reducir  $E_a$ . Como regla general, *un catalizador reduce la energía de activación global de una reacción química.*

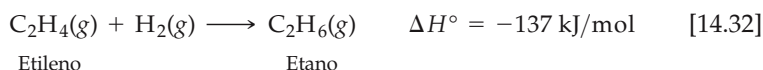
Por lo regular, un catalizador reduce la energía de activación global de una reacción aportando un mecanismo totalmente distinto para la reacción. En los ejemplos antes citados hay una reacción cíclica reversible del catalizador con los reactivos. En la descomposición del peróxido de hidrógeno, por ejemplo, se llevan a cabo dos reacciones sucesivas del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , primero con bromuro y después con bromo. Puesto que estas dos reacciones sirven en conjunto como una vía catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno, *ambas* deben tener energías de activación considerablemente menores que la descomposición no catalizada, como se muestra en el esquema de la figura 14.20 ▲.

## Catálisis heterogénea

Un **catalizador heterogéneo** existe en una fase diferente a la de las moléculas reaccionantes, por lo regular como un sólido en contacto ya sea con reactivos gaseosos o con reactivos en disolución líquida. Muchas reacciones de importancia industrial son catalizadas por la superficie de sólidos. Por ejemplo, las moléculas de hidrocarburos se reacomodan para formar gasolina con ayuda de lo que se conoce como catalizadores de “craqueo” (véase el recuadro de “La química en acción” de la sección 25.3). Los catalizadores heterogéneos suelen estar compuestos de metales u óxidos metálicos. Debido a que la reacción catalizada se lleva a cabo en la superficie, se suelen emplear métodos especiales para preparar los catalizadores de modo que tengan áreas superficiales muy grandes.

El paso inicial de la catálisis heterogénea es normalmente la **adsorción** de reactivos. El término *adsorción* se refiere a la adhesión de las moléculas a una superficie, en tanto que *absorción* se refiere a la incorporación de moléculas en el interior de otra sustancia. ∞ (Sección 13.6) La adsorción ocurre porque los átomos o iones de la superficie de un sólido son sumamente reactivos. A diferencia de sus homólogos del interior de la sustancia, tienen necesidades de valencia no satisfechas. La capacidad enlazante no utilizada de los átomos o iones superficiales permite enlazar las moléculas de la fase gaseosa o de disolución a la superficie del sólido. En la práctica, no todos los átomos o iones de la superficie son reactivos; puede haber diversas impurezas adsorbidas en la superficie, las cuales quizá ocupen muchos sitios potenciales de reacción y bloqueen la reacción subsiguiente. Los lugares donde las moléculas reaccionantes pueden ser adsorbidas se llaman **sitios activos**. El número de sitios activos por cantidad unitaria de catalizador depende de la naturaleza del catalizador, del método de preparación de éste y del tratamiento que se le dé antes de utilizarlo.

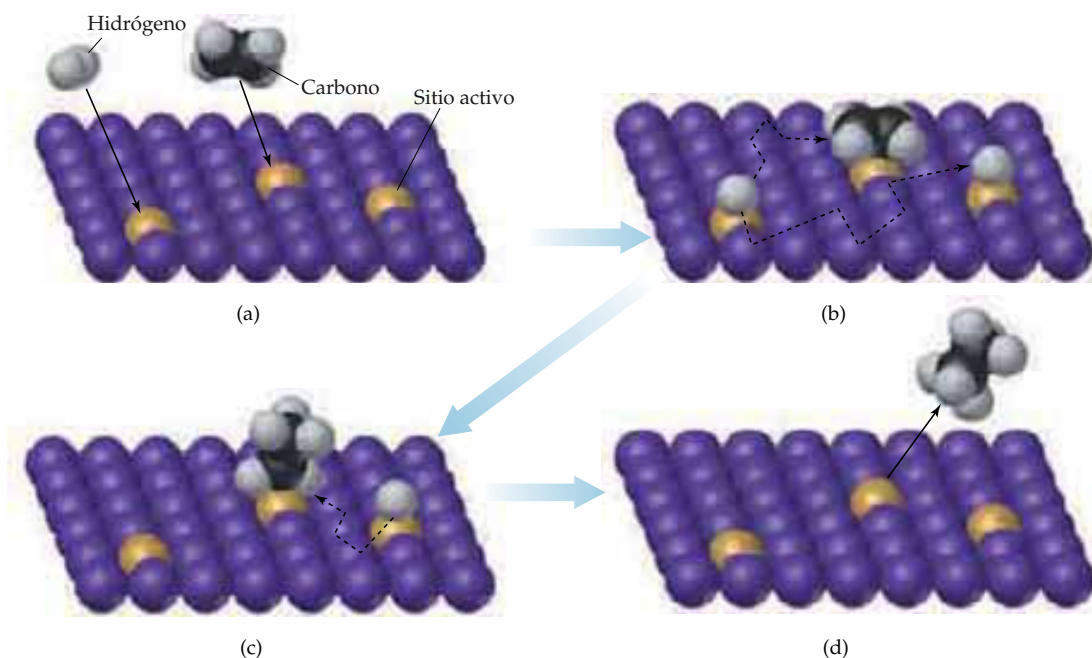
La reacción del hidrógeno gaseoso con etileno gaseoso con formación de etano gaseoso ofrece un ejemplo de catálisis heterogénea:



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Reacciones de superficie: Hidrogenación  
(Surface Reactions—Hydrogenation)

No obstante que esta reacción es exotérmica, se lleva a cabo muy lentamente en ausencia de un catalizador. En cambio, en presencia de un metal finamente pulverizado como níquel, paladio o platino, la reacción ocurre con bastante facilidad a temperatura ambiente. El mecanismo de esta reacción se muestra en forma de diagrama en la figura 14.21 ▼. Tanto el etileno como el hidrógeno se adsorben en los sitios activos de la superficie metálica [Figura 14.21(a)]. Al ocurrir la adsorción, se rompe el enlace H—H del  $H_2$  y quedan dos átomos de H ligados a la superficie metálica, como se muestra en la figura 14.21(b). Los átomos de hidrógeno se mueven con relativa libertad por la superficie. Cuando un átomo de hidrógeno se topa con una molécula de etileno adsorbida, forma un enlace  $\sigma$  con uno de los átomos de carbono, con lo cual destruye en efecto el enlace  $\pi$  C—C y deja un *grupo etilo* ( $C_2H_5$ ) unido a la superficie por un enlace  $\sigma$  de metal a carbono [Figura 14.21(c)]. Este enlace  $\sigma$  es relativamente débil, por lo que cuando el otro átomo de carbono se encuentra también con un átomo de hidrógeno, se forma con facilidad un sexto enlace  $\sigma$  C—H y se desprende una molécula de etano de la superficie metálica [Figura 14.21(d)]. El sitio activo queda en condiciones de adsorber otra molécula de etileno e iniciar de nuevo el ciclo.

Es fácil comprender el papel del catalizador en este proceso si se consideran las entalpías de enlace pertinentes.  $\infty$  (Sección 8.8) En el curso de la reacción es necesario romper el enlace  $\sigma$  H—H y el enlace  $\pi$  C—C, para lo cual es forzoso aportar cierta energía que podemos comparar con la energía de activación de la reacción. La formación de los nuevos enlaces  $\sigma$  C—H libera una cantidad aún mayor de energía, lo que hace a la reacción exotérmica. Cuando el  $H_2$  y el  $C_2H_4$  están unidos a la superficie del catalizador, se necesita menos energía para romper los enlaces, y esto reduce la energía de activación de la reacción.



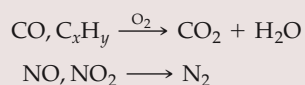
▲ **Figura 14.21** Mecanismo de la reacción del etileno con hidrógeno sobre una superficie catalítica. (a) El hidrógeno y el etileno se adsorben en la superficie metálica. (b) Se rompe el enlace H—H y se forman átomos de hidrógeno adsorbidos. (c) Éstos emigran al etileno adsorbido y se enlazan a los átomos de carbono. (d) A medida que se forman enlaces C—H, la adsorción de la molécula a la superficie metálica disminuye y se desprende etano.



## La química en acción Convertidores catalíticos

La catálisis heterogénea desempeña un papel importantísimo en el combate contra la contaminación urbana del aire. Dos componentes del escape de los automóviles que contribuyen a formar smog fotoquímico son los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos sin quemar de diversos tipos (Sección 18.4). Además, el escape de los automóviles puede contener cantidades considerables de monóxido de carbono. Aun prestando la atención más minuciosa al diseño de los motores, en las condiciones normales de conducción es imposible reducir las cantidades de estos contaminantes a un nivel aceptable en los gases de escape. Por consiguiente, es necesario eliminarlos del escape antes que salgan al aire. Esta eliminación se consigue en el *convertidor catalítico*.

El convertidor catalítico, que es parte del sistema de escape, debe realizar dos funciones definidas: (1) la oxidación del CO y de los hidrocarburos sin quemar ( $C_xH_y$ ) a dióxido de carbono y agua, y (2) la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno gaseoso:



Estas dos funciones requieren dos catalizadores muy diferentes, por lo que la invención de un sistema catalítico satisfactorio presenta grandes dificultades. Los catalizadores deben ser eficaces en un amplio intervalo de temperaturas. Deben seguir siendo activos pese al hecho de que varios componentes del escape pueden bloquear los sitios activos del catalizador. Deben ser suficientemente robustos para soportar la turbulencia de los gases de escape y los choques mecánicos que origina la conducción en diversas condiciones a lo largo de miles de kilómetros.

Los catalizadores que favorecen la combustión del CO y de los hidrocarburos son, en general, óxidos de metales de transición y metales nobles como el platino. Se podría usar, por ejemplo, una mezcla de dos óxidos metálicos:  $\text{CuO}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estos materiales están soportados sobre una estructura (Figura 14.22 ►) que permite el mejor contacto posible entre la corriente de gas de escape y la superficie del catalizador. Se emplean estructuras de perlas o de panel hechas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e impregnadas del catalizador. Estos catalizadores funcionan adsorbiendo primero oxígeno gaseoso, también presente en el gas de escape. Esta adsorción debilita el enlace  $\text{O}-\text{O}$  del  $\text{O}_2$ , de modo que hay átomos de oxígeno disponibles para reaccionar con el CO adsorbido para formar  $\text{CO}_2$ . La oxidación de hidrocarburos se lleva a cabo de forma probablemente parecida, con una adsorción inicial de los hidrocarburos por ruptura de un enlace  $\text{C}-\text{H}$ .

Los catalizadores más eficaces de la reducción de NO para dar  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  son los óxidos de metales de transición y los metales nobles, los mismos tipos de materiales que catalizan la oxidación de CO y de hidrocarburos. Sin embargo, los catalizadores más eficaces en una reacción son por lo regular mucho menos eficaces en la otra. Por consiguiente, es necesario tener dos componentes catalíticos diferentes.

Los convertidores catalíticos son catalizadores heterogéneos notablemente eficientes. Los gases de escape de automóvil están en contacto con el catalizador durante tan sólo entre 100 y 400 ms. En este brevísimo tiempo, el 96% de los hidrocarburos y del CO se transforman en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y la emisión de óxidos de nitrógeno se reduce en un 76%.

Desde luego, hay costos además de beneficios asociados con el uso de convertidores catalíticos. Algunos de los metales que se emplean en los convertidores son muy costosos. Los convertidores catalíticos representan actualmente alrededor del 35% del platino, el 65% del paladio y el 95% del rodio que se consumen anualmente. Todos estos metales, que provienen sobre todo de Rusia y Sudáfrica, son mucho más costosos que el oro.



► **Figura 14.22** Convertidor catalítico de acero inoxidable que se utiliza en automóviles. El convertidor contiene catalizadores que favorecen la conversión de los gases de escape en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ .

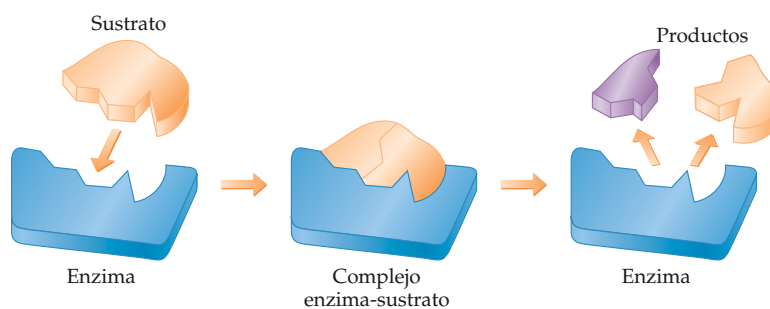
## Enzimas

Muchos de los ejemplos de catálisis más interesantes e importantes se refieren a reacciones en el interior de los seres vivos. El cuerpo humano se caracteriza por un sistema extremadamente complejo de reacciones químicas relacionadas entre sí. Para conservar la vida, todas estas reacciones deben llevarse a cabo a velocidades minuciosamente reguladas. Se necesita un gran número de catalizadores biológicos maravillosamente eficientes, conocidos como **enzimas**, para que muchas de estas reacciones ocurran a las velocidades idóneas. Casi todas las enzimas son grandes moléculas de proteína con pesos moleculares que van de alrededor de 10,000 a 1 millón de uma. Son muy selectivas en cuanto a las reacciones que catalizan, y algunas son absolutamente específicas: funcionan sólo con una sustancia en una sola reacción. La descomposición del peróxido de hidrógeno, por ejemplo, es un proceso biológico

► **Figura 14.23** El hígado de res molido provoca que el peróxido de hidrógeno se descomponga rápidamente en agua y oxígeno. La descomposición es catalizada por la enzima *catalasa*. Al moler el hígado las células se rompen, con lo cual la reacción se lleva a cabo con más rapidez. La espuma se debe al desprendimiento de oxígeno gaseoso de la mezcla de reacción.



► **Figura 14.24** Modelo de llave y cerradura de la acción enzimática. El sustrato correcto es reconocido en virtud de su capacidad para encajar en el sitio activo de la enzima y formar el complejo enzima-sustrato. Cuando se ha completado la reacción del sustrato, los productos se separan de la enzima.



importante. Debido a que el peróxido de hidrógeno es fuertemente oxidante, puede ser fisiológicamente nocivo. Por esta razón, la sangre y el hígado de los mamíferos contienen una enzima, la *catalasa*, que cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno (Ecuación 14.29). La figura 14.23 ▲ muestra la extraordinaria aceleración de esta reacción química por efecto de la catalasa del hígado de res.

Aunque una enzima es una molécula grande, la reacción es catalizada en un lugar muy específico de la enzima, llamado sitio activo. Las sustancias que reaccionan en este sitio se llaman **sustratos**. El modelo de **llave y cerradura**, ilustrado en la figura 14.24 ▲, ofrece una explicación sencilla de la especificidad de las enzimas. De acuerdo con esta representación, el sustrato se ajusta perfectamente a un lugar especial de la enzima (el sitio activo), de forma muy parecida a una llave específica que encaja en una cerradura. El sitio activo se crea enroscando y doblando la larga molécula de proteína para formar un espacio, algo así como un bolsillo, en el que cabe la molécula de sustrato. La figura 14.25 ◀ muestra un modelo de la enzima *lisozima* con y sin una molécula de sustrato unida a ella.

La combinación de enzima y sustrato se conoce como *complejo enzima-sustrato*. Aunque la figura 14.24 muestra tanto el sitio activo como su sustrato complementario con formas rígidas, suele haber cierta flexibilidad en el sitio activo. De este modo, el sitio activo puede cambiar de forma cuando enlaza al sustrato. En la unión entre el sustrato y el sitio activo participan fuerzas intermoleculares como atracciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno y fuerzas de dispersión de London.

Conforme las molécula entran en el sitio activo, se activan de alguna manera, de modo que son capaces de reaccionar con extrema rapidez. Esto puede ser consecuencia del retiro o donación de densidad electrónica en un enlace en particular por parte de la enzima. Además, en el proceso de encajar en el sitio activo, la molécula de sustrato puede deformarse y hacerse más reactiva. Una vez que la reacción se completa, los productos salen, y esto permite la entrada de otra molécula de sustrato.



(a)



(b)

▲ **Figura 14.25** (a) Modelo molecular de la enzima *lisozima*. Advértase la hendidura característica, donde se localiza el sitio activo. (b) Lisozima con una molécula de sustrato adherida.

La actividad de una enzima se destruye si alguna molécula de la disolución consigue unirse fuertemente al sitio activo y bloquear la entrada del sustrato. Las sustancias de este tipo se conocen como *inhibidoras de enzimas*. Se piensa que los venenos nerviosos y ciertos iones metálicos tóxicos, como el plomo y el mercurio, inhiben la actividad enzimática de esta forma. Otros venenos actúan uniéndose a otra parte de la enzima, con lo cual deforman el sitio activo de tal manera que el sustrato ya no encaja.

Las enzimas son muchísimo más eficientes que los catalizadores no biológicos ordinarios. El número de sucesos individuales de reacciones catalizadas que ocurren en un sitio activo en particular, conocido como *número de recambio*, es por lo general del orden de  $10^3$  a  $10^7$  por segundo. Estos números de recambio tan grandes corresponden a energías de activación muy pequeñas.



### Química y vida Fijación de nitrógeno y nitrogenasa

El nitrógeno es uno de los elementos indispensables para los organismos vivos. Está presente en muchos compuestos esenciales para la vida, como proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas y hormonas. Las plantas utilizan compuestos nitrogenados muy simples, especialmente  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , como materias primas para formar estos compuestos complejos, biológicamente necesarios. Los animales son incapaces de sintetizar los compuestos complejos nitrogenados que requieren a partir de las sustancias simples que las plantas utilizan. En cambio, se apoyan en precursores más complicados que están presentes en los alimentos ricos en vitaminas y proteínas.

El nitrógeno circula continuamente por este ruedo biológico en diversas formas, como se muestra en el ciclo simplificado del nitrógeno de la figura 14.26 ▼. Por ejemplo, ciertos microorganismos convierten el nitrógeno de los residuos animales y las plantas muertas en nitrógeno molecular,  $\text{N}_2(\text{g})$ , que regresa a la atmósfera. Para que se conserve la cadena alimenticia, debe haber algún medio de reincorporar este  $\text{N}_2$  atmosférico en una forma que las plantas puedan utilizar. El proceso de transformar el  $\text{N}_2$  en compuestos aprovechables por las plantas se llama *fijación de nitrógeno*. Fijar nitrógeno es difícil; el  $\text{N}_2$  es una molécula excepcionalmente poco reactiva, en gran parte debido a su triple enlace  $\text{N}\equiv\text{N}$ , que es muy fuerte. (Sec-

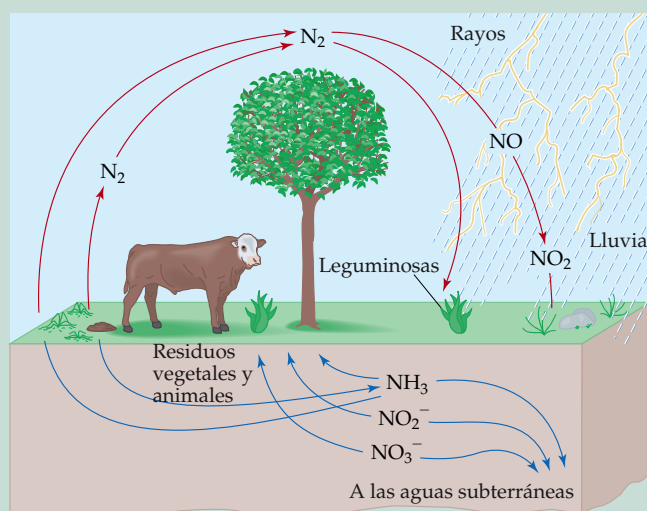
ción 8.3) Cierta cantidad de *nitrógeno se fija* como resultado de la acción de los rayos en la atmósfera, y otra parte se produce industrialmente mediante un proceso que se estudiará en el capítulo 15. No obstante, alrededor del 60% del nitrógeno que se fija, es producto de la acción de una enzima notable y compleja, llamada *nitrogenasa*. Esta enzima *no* está presente en los seres humanos ni en otros animales; se encuentra en bacterias que viven en los nódulos de las raíces de ciertas plantas, como las leguminosas, el trébol y la alfalfa.

La nitrogenasa convierte  $\text{N}_2$  en  $\text{NH}_3$ , un proceso que, en ausencia de un catalizador, tiene una energía de activación muy grande. Este proceso es una *reducción* del nitrógeno: durante la reacción, su estado de oxidación se reduce de 0 en el  $\text{N}_2$  a  $-3$  en el  $\text{NH}_3$ . El mecanismo por el que la nitrogenasa reduce el  $\text{N}_2$  no se conoce cabalmente. Al igual que en muchas otras enzimas, entre ellas la catalasa, el sitio activo de la nitrogenasa contiene átomos de metales de transición; estas enzimas se conocen como metaloenzimas. Debido a que los metales de transición cambian fácilmente de estado de oxidación, las metaloenzimas resultan particularmente útiles para realizar transformaciones en las que los sustratos se oxidan o se reducen.

Se sabe desde hace casi 20 años que una parte de la nitrogenasa contiene átomos de hierro y molibdeno. Se piensa que este seg-

*continúa en la página siguiente*

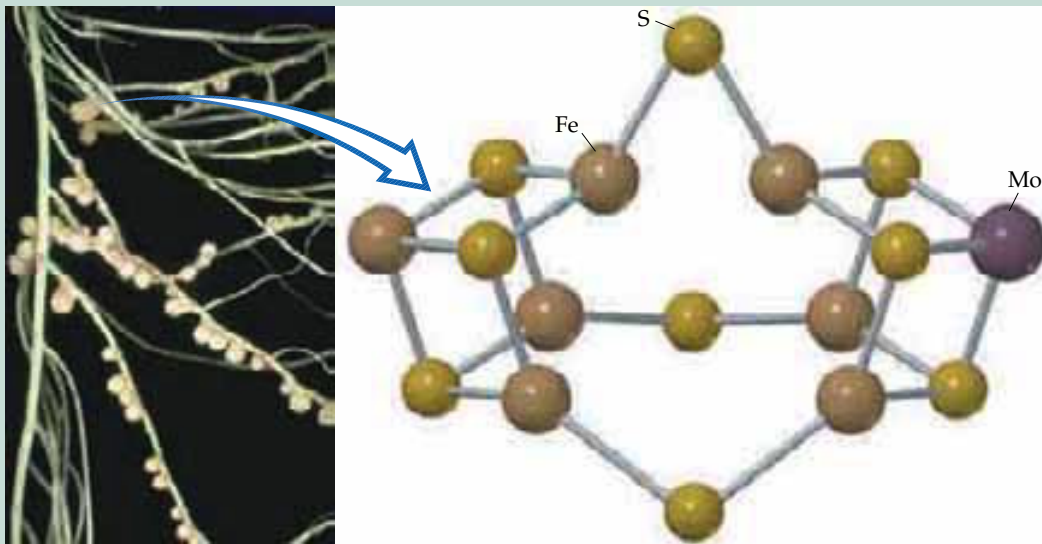
► **Figura 14.26** Representación simplificada del ciclo del nitrógeno. Los compuestos nitrogenados del suelo son especies solubles en agua, como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , las cuales pueden ser deslavadas del suelo por las aguas subterráneas. Las plantas convierten estos compuestos nitrogenados en biomoléculas, las cuales se incorporan a los animales que se alimentan de plantas. Los residuos animales y las plantas y animales muertos son atacados por ciertas bacterias que liberan  $\text{N}_2$  en la atmósfera. El  $\text{N}_2$  atmosférico se fija en el suelo principalmente por la acción de ciertas plantas que contienen la enzima nitrogenasa, con lo cual se completa el ciclo.



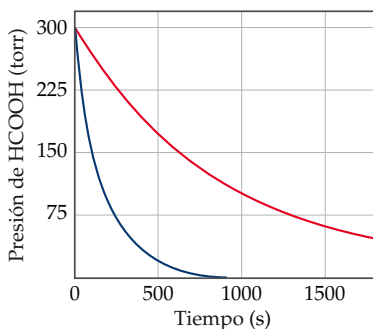


mento, llamado *cofactor FeMo*, funge como sitio activo de la enzima. El cofactor FeMo de la nitrogenasa es un notable agrupamiento de siete átomos de Fe y un átomo de Mo, todos ellos ligados por átomos de azufre (Figura 14.27 ▼). Las investigaciones actuales sobre la nitrogenasa exploran la posibilidad de que la molécula de  $N_2$  entre en el “hueco” del interior del cofactor FeMo, punto en que se inicia la transformación de nitrógeno en amoníaco.

Una de las maravillas de la vida es que bacterias muy sencillas contienen enzimas de tan hermosa complejidad y vital importancia como la nitrogenasa. Gracias a esta enzima, el nitrógeno circula de forma continua entre su papel relativamente inerte en la atmósfera y su función crítica en los organismos vivos; sin ella, la vida como la conocemos no existiría en la Tierra.



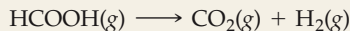
▲ **Figura 14.27** Representación del cofactor FeMo de la nitrogenasa, según se determinó por cristalografía de rayos X. La nitrogenasa está presente en los nódulos de las raíces de ciertas plantas, como las raíces del trébol blanco que se muestran a la izquierda. El cofactor, del que se piensa que es el sitio activo de la enzima, contiene siete átomos de Fe y un átomo de Mo, unidos por átomos de azufre. Las moléculas de la parte exterior del cofactor lo enlazan con el resto de la proteína.



▲ **Figura 14.28** Variación de la presión de  $HCOOH(g)$  en función del tiempo a 838 K. La línea roja corresponde a la descomposición cuando sólo hay  $HCOOH$  gaseoso presente. La línea azul corresponde a la descomposición en presencia de  $ZnO(s)$ .

#### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 14: Asociación de conceptos

El ácido fórmico ( $HCOOH$ ) se descompone en fase gaseosa a temperaturas elevadas como sigue:



Se determina que la reacción de descomposición es de primer orden. La curva roja de la figura 14.28 ◀ es una gráfica de la presión parcial de  $HCOOH$  en función del tiempo durante la descomposición a 838 K. Cuando se agrega una pequeña cantidad de  $ZnO$  sólido a la cámara de reacción, la presión parcial del ácido en función del tiempo varía conforme a la curva azul de la figura 14.28.

(a) Estime la vida media y la constante de velocidad de primer orden de la descomposición del ácido fórmico.

(b) ¿Qué se concluye acerca del efecto de agregar  $ZnO$  en la descomposición del ácido fórmico?

(c) Se siguió el avance de la reacción midiendo la presión parcial del vapor de ácido fórmico a ciertos tiempos. Suponga que, en su lugar, se hubiese graficado la concentración de ácido fórmico en unidades de mol/L. ¿Qué efecto habría tenido esto en el valor calculado de  $k$ ?

(d) La presión de vapor de ácido fórmico al comenzar la reacción es de  $3.00 \times 10^2$  torr. Suponiendo una temperatura constante y comportamiento de gas ideal, ¿cuál es la presión en el sistema al terminar la reacción? Si el volumen de la cámara de reacción es de  $436 \text{ cm}^3$ , ¿cuántos moles de gas ocupan la cámara cuando la reacción ha terminado?

(e) El calor de formación estándar del vapor de ácido fórmico  $\Delta H_f^\circ = -378.6 \text{ kJ/mol}$ . Calcule  $\Delta H^\circ$  de la reacción global. Suponiendo que la energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción es de  $184 \text{ kJ/mol}$ , dibuje un perfil de energía aproximado de la reacción, marcando  $E_{tr}$ ,  $\Delta H^\circ$  y el estado de transición.

**Solución (a)** La presión inicial de HCOOH es de  $3.00 \times 10^2$  torr. En la gráfica nos desplazamos hasta el nivel en el que la presión parcial de HCOOH es de 150 torr, la mitad del valor inicial. Esto corresponde a un tiempo de alrededor de  $6.60 \times 10^2$  s, que es, por tanto, la vida media. La constante de velocidad de primer orden está dada por la ecuación 14.15:  $k = 0.693/t_{1/2} = 0.0693/660 \text{ s} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**(b)** La reacción avanza con rapidez mucho mayor en presencia de ZnO sólido, así que la superficie del sólido debe de estar actuando como catalizador de la descomposición del ácido. Se trata de un ejemplo de catálisis heterogénea.

**(c)** Si se hubiese graficado la concentración de ácido fórmico en unidades de moles por litro, la vida media de la descomposición también habría resultado ser de 660 segundos, y se habría calculado el mismo valor de  $k$ . Dado que las unidades de  $k$  son de  $\text{s}^{-1}$ , el valor de  $k$  es independiente de las unidades de concentración utilizadas.

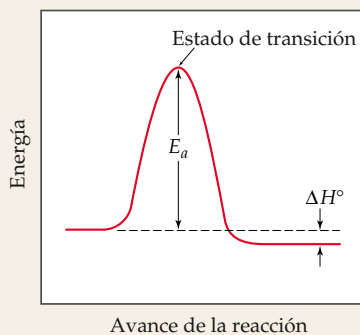
**(d)** De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se forman dos moles de producto por cada mol de reactivo. Al concluir la reacción, por consiguiente, la presión será de 600 torr, exactamente el doble de la presión inicial, si se supone un comportamiento de gas ideal (Sección 10.6). (Puesto que se trabaja a una temperatura muy elevada y a una presión gaseosa bastante baja, es razonable suponer un comportamiento de gas ideal.) El número de moles de gas presentes se calcula a partir de la ecuación del gas ideal (Sección 10.4):

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(600/760) \text{ atm} (0.436 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(838 \text{ K})} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

**(e)** Primero se calcula el cambio global de energía,  $\Delta H^\circ$  (Sección 5.7 y Apéndice C), como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}(\text{g})) \\ &= -393.5 \text{ kJ/mol} + 0 - (-378.6 \text{ kJ/mol}) \\ &= -14.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Con base en esto y en el valor conocido de  $E_a$ , se puede dibujar un perfil de energía aproximado de la reacción, análogo al de la figura 14.15.



## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 14.1** En este capítulo hemos explorado la **cinética química**, el campo de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y los factores que influyen en ella: concentración, temperatura y catalizadores.

**Sección 14.2** Las velocidades de reacción se expresan por lo regular como cambios de concentración por unidad de tiempo: generalmente, cuando se trata de reacciones en disolución, las velocidades se dan en unidades de molaridad por segundo ( $M/s$ ). Con respecto a casi todas las reacciones, una gráfica de molaridad en función de tiempo muestra que la velocidad disminuye a medida que la reacción avanza. La **velocidad instantánea** es la pendiente de una línea tangente a la curva de concentración en función del tiempo en un mo-

mento específico. Las velocidades se escriben en términos de la aparición de productos o de la desaparición de reactivos; la estequiometría de la reacción establece la relación entre las velocidades de aparición y de desaparición. La espectroscopia es una técnica útil para seguir el curso de una reacción. De acuerdo con la **ley de Beer**, la absorción de energía electromagnética por parte de una sustancia a una longitud de onda determinada es proporcional a su concentración.

**Sección 14.3** La relación cuantitativa entre la velocidad y la concentración se expresa mediante una **ecuación de velocidad**, que por lo regular tiene la forma siguiente:

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \dots$$

La constante  $k$  de la ecuación de velocidad se llama **constante de velocidad**; los exponentes  $m$ ,  $n$ , etc. son los **órdenes de reacción** de los reactivos. La suma de los órdenes de reacción da el **orden de reacción global**. Estos órdenes de reacción se deben determinar experimentalmente. Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden de reacción global. En el caso de una reacción con un orden de reacción global de 1,  $k$  tiene unidades de  $s^{-1}$ ; si el orden de reacción global es de 2,  $k$  tiene unidades de  $M^{-1}s^{-1}$ .

**Sección 14.4** Las ecuaciones de velocidad permiten determinar la concentración de reactivos o productos en cualquier momento de una reacción. En una **reacción de primer orden** la velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia: velocidad =  $k[A]$ . En estos casos  $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$ , donde  $[A]_t$  es la concentración del reactivo A en el tiempo  $t$ ,  $k$  es la constante de velocidad y  $[A]_0$  es la concentración inicial de A. Así, en el caso de una reacción de primer orden, una gráfica de  $\ln[A]$  en función del tiempo da una línea recta con pendiente  $-k$ .

Una **reacción de segundo orden** es aquella en que el orden de reacción global es 2. Si una ecuación de velocidad de segundo orden depende de la concentración de un solo reactivo, entonces velocidad =  $k[A]^2$ , y la dependencia de  $[A]$  respecto al tiempo está dada por la relación siguiente:  $1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$ . En este caso la gráfica de  $1/[A]_t$  en función del tiempo da una línea recta.

La **vida media** de una reacción,  $t_{1/2}$ , es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a la mitad de su valor original. En el caso de una reacción de primer orden, la vida media depende sólo de la constante de velocidad y no de la concentración inicial:  $t_{1/2} = 0.693/k$ . La vida media de una reacción de segundo orden depende de la constante de velocidad y también de la concentración inicial de A:  $t_{1/2} = 1/k[A]_0$ .

**Sección 14.5** El **modelo de colisiones**, el cual supone que las reacciones ocurren como resultado de colisiones entre moléculas, ayuda a explicar por qué la magnitud de las constantes de velocidad aumenta con la temperatura. Cuanto mayor es la energía cinética de las moléculas que chocan, tanto mayor es la energía de colisión. La energía mínima necesaria para que una reacción se lleve a cabo es la **energía de activación**,  $E_a$ . Una colisión con energía  $E_a$  o mayor consigue que los átomos de las moléculas alcancen el **complejo activado** (o **estado de transición**), que es la disposición de máxima energía en la trayectoria de reactivos a productos. Aun cuando tenga la energía suficiente, una colisión puede no dar lugar a reacción; es necesario además que los reactivos estén orientados correctamente unos respecto de otros para que la colisión sea eficaz.

Debido a que la energía cinética de las moléculas depende de la temperatura, la constante de velocidad de una reacción depende en gran medida de la temperatura. La relación entre  $k$

y la temperatura está dada por la **ecuación de Arrhenius**:  $k = Ae^{-E_a/RT}$ . El término  $A$  es el **factor de frecuencia**; relaciona el número de colisiones con orientación favorable a la reacción. La ecuación de Arrhenius se suele utilizar en forma logarítmica:  $\ln k = \ln A - E_a/RT$ . Así, una gráfica de  $\ln k$  en función de  $1/T$  da una línea recta cuya pendiente es  $-E_a/R$ .

**Sección 14.6** Un **mecanismo de reacción** expone en detalle los pasos individuales que se dan en el curso de una reacción. Cada uno de estos pasos, llamados **pasos elementales**, tiene una ecuación de velocidad bien definida que depende del número de moléculas (la **molecularidad**) del paso. Los pasos elementales se definen como **unimoleculares**, **bimoleculares** o **termoleculares**, de acuerdo con el número de moléculas de reactivos (una, dos o tres, respectivamente) que participan en ellos. Los pasos elementales termoleculares son muy raros. Los pasos unimoleculares, bimoleculares y termoleculares siguen ecuaciones de velocidad que son de primero, segundo y tercer orden global, respectivamente. Un paso elemental puede producir un **intermediario**, esto es, un producto que se consume en un paso subsiguiente y que, por ende, no aparece en la estequiometría global de la reacción.

Si un mecanismo tiene varios pasos elementales, la velocidad global está determinada por el paso más lento, el llamado **paso determinante de la velocidad**. Un paso elemental rápido que sigue al paso determinante de la velocidad no influye en la ecuación de velocidad de la reacción. Un paso rápido que antecede al paso determinante de la velocidad suele crear un equilibrio en el que participa un intermediario. Para que un mecanismo sea válido, la ecuación de velocidad que el mecanismo predice debe ser igual a la que se observa experimentalmente.

**Sección 14.7** Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin sufrir un cambio químico neto. Esto lo hace aportando un mecanismo de reacción diferente, de menor energía de activación. Un **catalizador homogéneo** es aquel que está en la misma fase que los reactivos. Un **catalizador heterogéneo** está en una fase diferente que los reactivos. Los metales finamente divididos se suelen emplear como catalizadores heterogéneos de reacciones en fase de disolución o gaseosa. Las moléculas reaccionantes sufren enlazamiento, o **adsorción**, en la superficie del catalizador. Los puntos del catalizador donde se lleva a cabo la reacción se llaman **sitios activos**. La adsorción de un reactivo en un sitio activo facilita la ruptura de enlaces y reduce la energía de activación. En los organismos vivos, la catálisis se consigue por medio de **enzimas**, grandes moléculas de proteína que por lo regular catalizan una reacción muy específica. Las moléculas reaccionantes específicas que participan en una reacción enzimática se conocen como **sustratos**. En el **modelo de llave y cerradura** de la catálisis enzimática, las moléculas de sustrato se enlazan de forma muy específica al sitio activo de la enzima, después de lo cual sufren la reacción.

## Ejercicios

### Velocidades de reacción

- 14.1** (a) ¿Qué significa el término *velocidad de reacción*? (b) Cite tres factores que influyen en la velocidad de una reacción química. (c) ¿Qué información se necesita para

relacionar la velocidad de desaparición de los reactivos con la velocidad de aparición de los productos?

- 14.2** (a) ¿En qué unidades se expresa habitualmente la velocidad de las reacciones que ocurren en disolución? (b) Con

base en su experiencia ordinaria, cite dos ejemplos de los efectos de la temperatura en la velocidad de las reacciones. (c) ¿Cuál es la diferencia entre velocidad media y velocidad instantánea?

- 14.3 Considere la reacción acuosa hipotética siguiente:  $A(ac) \longrightarrow B(ac)$ . Se carga un matraz con 0.065 mol de A en un volumen total de 100 mL. Se recopilan los datos siguientes:

Tiempo (min)	0	10	20	30	40
Moles de A	0.065	0.051	0.042	0.036	0.031

(a) Calcule el número de moles de B en cada tiempo de la tabla, suponiendo que no hay moléculas de B en el tiempo cero. (b) Calcule la velocidad media de desaparición de A a cada intervalo de 10 min, en unidades de  $M/s$ . (c) entre  $t = 10$  min y  $t = 30$  min, ¿cuál es la velocidad media de aparición de B en unidades de  $M/s$ ? Suponga que el volumen de la disolución es constante.

- 14.4 Se carga un matraz con 0.100 mol de A y se deja que reaccione para formar B según la reacción hipotética en fase gaseosa  $A(g) \longrightarrow B(g)$ . Se recopilan los datos siguientes:

Tiempo (s)	0	40	80	120	160
Moles de A	0.100	0.067	0.045	0.030	0.020

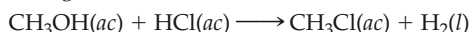
(a) Calcule el número de moles de B en cada tiempo de la tabla. (b) Calcule la velocidad media de desaparición de A a cada intervalo de 40 s, en unidades de  $mol/s$ . (c) ¿Qué información adicional se necesitaría para calcular la velocidad en unidades de concentración por tiempo?

- 14.5 Se estudió la isomerización de metil isonitrilo ( $CH_3NC$ ) a acetonitrilo ( $CH_2CN$ ) en fase gaseosa a  $215^\circ C$ , y se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (s)	$[CH_3NC] (M)$
0	0.0165
2,000	0.0110
5,000	0.00591
8,000	0.00314
12,000	0.00137
15,000	0.00074

Calcule la velocidad media de reacción,  $M/s$ , en el intervalo de tiempo entre cada medición.

- 14.6 Se midió la velocidad de desaparición de HCl en la reacción siguiente:



### Ecuaciones de velocidad

- 14.13 Una reacción  $A + B \longrightarrow C$  obedece la siguiente ecuación de velocidad:  $velocidad = k[A]^2[B]$ . (a) Si se duplica  $[A]$ , ¿cómo cambia la velocidad? ¿Cambia la constante de velocidad? Explique su respuesta. (b) ¿Cuáles son los órdenes de reacción de A y B? ¿Cuál es el orden de reacción global? (c) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?
- 14.14 Una reacción  $A + B \longrightarrow C$  obedece la siguiente ecuación de velocidad:  $velocidad = k[B]^2$ . (a) Si se duplica  $[A]$ , ¿cambia la velocidad? ¿Cambia la constante de velocidad? Explique su respuesta. (b) ¿Cuáles son los órde-

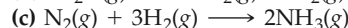
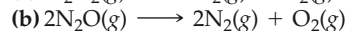
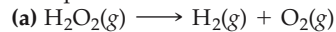
Se recopilaron los datos siguientes:

Tiempo (min)	$[HCl] (M)$
0.0	1.85
54.0	1.58
107.0	1.36
215.0	1.02
430.0	0.580

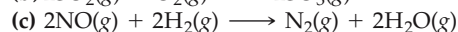
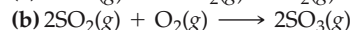
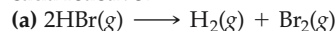
Calcule la velocidad media de reacción,  $M/s$ , en el intervalo de tiempo entre cada medición.

- 14.7 Utilizando los datos del ejercicio 14.5, grafique  $[CH_3NC]$  en función del tiempo. Use la gráfica para determinar las velocidades instantáneas en  $M/s$  a  $t = 5000$  y  $t = 8000$  s.
- 14.8 Utilizando los datos del ejercicio 14.6, grafique  $[HCl]$  contra el tiempo. Use la gráfica para determinar las velocidades instantáneas en  $M/min$  y  $M/s$  a  $t = 75.0$  y  $t = 250$  min.

- 14.9 Con respecto a cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa, indique la relación entre la velocidad de desaparición de cada reactivo y la velocidad de aparición de cada producto.



- 14.10 Con respecto a cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa, escriba la expresión de velocidad en términos de la aparición de cada producto o la desaparición de cada reactivo.



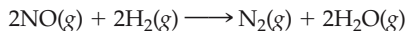
- 14.11 (a) Considere la combustión de  $H_2(g)$ :  $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ . Si el hidrógeno arde a razón de  $0.85 mol/s$ , ¿cuál es la velocidad de consumo de oxígeno? ¿Cuál es la velocidad de formación de vapor de agua? (b) La reacción  $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$  se lleva a cabo en un recipiente cerrado. Si la presión parcial de NO disminuye a razón de 23 torr/min, ¿con qué rapidez cambia la presión total del recipiente?

- 14.12 (a) Considere la combustión de etileno:  $C_2H_2(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$ . Si la concentración de  $C_2H_2$  disminuye a razón de  $0.23 M/s$ , ¿con qué rapidez cambian las concentraciones de  $CO_2$  y  $H_2O$ ? (b) La velocidad de disminución de la presión parcial de  $N_2H_4$  en un recipiente de reacción cerrado donde se efectúa la reacción  $N_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$  es de 45 torr/h. ¿Con qué rapidez cambian la presión parcial de  $NH_3$  y la presión total del recipiente?

nes de reacción de A y B? ¿Cuál es el orden de reacción global? (c) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

- 14.15 La descomposición de  $N_2O_5$  en tetracloruro de carbono ocurre como sigue:  $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ . La ecuación de velocidad es de primer orden respecto a  $N_2O_5$ . A  $64^\circ C$  la constante de velocidad es de  $4.82 \times 10^{-3} s^{-1}$ . (a) Escriba la ecuación de velocidad de la reacción. (b) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando  $[N_2O_5] = 0.0240 M$ ? (c) ¿Qué le ocurre a la velocidad cuando se duplica la concentración de  $N_2O_5$  a  $0.0480 M$ ?

14.16 Considere la reacción siguiente:



(a) La ecuación de velocidad de esta reacción es de primer orden respecto a  $\text{H}_2$  y de segundo orden respecto a  $\text{NO}$ . Escriba la ecuación de velocidad. (b) Si la constante de velocidad de esta reacción a 1000 K es de  $6.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ , ¿cuál es la velocidad de reacción cuando  $[\text{NO}] = 0.050 \text{ M}$  y  $[\text{H}_2] = 0.010 \text{ M}$ ? (c) ¿Cuál es la velocidad de reacción a 1000 K cuando se duplica la concentración de  $\text{NO}$ , a  $0.10 \text{ M}$ , en tanto la concentración de  $\text{H}_2$  se mantiene en  $0.010 \text{ M}$ ?

14.17 Considere la reacción siguiente:



La ecuación de velocidad de esta reacción es de primer orden respecto a  $\text{CH}_3\text{Br}$  y de primer orden respecto a  $\text{OH}^-$ . Cuando  $[\text{CH}_3\text{Br}]$  es  $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , y  $[\text{OH}^-]$ ,  $0.050 \text{ M}$ , la velocidad de reacción a 298 K es de  $0.0432 \text{ M/s}$ . (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿Qué le ocurriría a la velocidad si se triplicara la concentración de  $\text{OH}^-$ ?

14.18 La reacción entre bromuro de etilo ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) y ion hidróxido en alcohol etílico a 330 K,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(alc) + \text{OH}^-(alc) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + \text{Br}^-(alc)$ , es de primer orden respecto al bromuro de etilo y al ion hidróxido. Cuando  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$  es  $0.0477 \text{ M}$  y  $[\text{OH}^-]$  es  $0.100 \text{ M}$ , la velocidad de desaparición de bromuro de etilo es de  $1.7 \times 10^{-7} \text{ M/s}$ . (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿Cómo cambiaría la velocidad de desaparición del bromuro de etilo si se diluyera la disolución agregándole un volumen igual de alcohol etílico puro?

14.19 Se determina que la ecuación de velocidad de cierta reacción  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$  tiene la forma de velocidad =  $k[\text{A}]^x$ . ¿Cuál es el valor de  $x$  si (a) la velocidad se triplica cuando se triplica  $[\text{A}]$ ? (b) la velocidad aumenta ocho veces cuando se duplica  $[\text{A}]$ ? (c) la velocidad no cambia cuando se triplica  $[\text{A}]$ ?

14.20 (a) Usted y su compañero de laboratorio estudian la velocidad de cierta reacción,  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$ , y hacen mediciones de la velocidad inicial en las condiciones siguientes:

$$1 \quad [\text{A}] = 1.0 \text{ M} \quad [\text{B}] = 1.0 \text{ M}$$

$$2 \quad [\text{A}] = 2.0 \text{ M} \quad [\text{B}] = 1.0 \text{ M}$$

(a) ¿Qué concentración de reactivos utilizaría en el experimento 3 para establecer la ecuación de velocidad, suponiendo ésta es de la forma velocidad =  $k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ ? (b) Con respecto a una reacción de la forma  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow$  productos se hicieron las observaciones siguientes: al duplicar la concentración de A la velocidad se duplica; triplicar la concentración de B no altera la velocidad; y triplicar la concentración de C aumenta la velocidad por un factor de 9. ¿Por qué factor cambiará la velocidad si reducen a la mitad las concentraciones de A, B y C?

14.21 El ion yoduro reacciona con el ion hipoclorito (el ingrediente activo de los blanqueadores de cloro) como sigue:  $\text{OCl}^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$ . Esta rápida reacción genera los siguientes datos de velocidad:

$[\text{OCl}^-], \text{M}$	$[\text{I}^-], \text{M}$	Velocidad, $\text{M/s}$
$1.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.36 \times 10^4$
$3.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^4$
$1.5 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^4$

(a) Escriba la ecuación de velocidad de esta reacción.

(b) Calcule la constante de velocidad. (c) Calcule la velocidad cuando  $[\text{OCl}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $[\text{I}^-] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

14.22 Se estudió la reacción  $2\text{ClO}_2(ac) + 2\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{ClO}_3^-(ac) + \text{ClO}_2^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$  con los resultados siguientes:

Experimento	$[\text{ClO}_2], \text{M}$	$[\text{OH}^-], \text{M}$	Velocidad, $\text{M/s}$
1	0.060	0.030	0.0248
2	0.020	0.030	0.00276
3	0.020	0.090	0.00828

(a) Determine la ecuación de velocidad de esta reacción.

(b) Calcule la constante de velocidad. (c) Calcule la velocidad cuando  $[\text{ClO}_2] = 0.010 \text{ M}$  y  $[\text{OH}^-] = 0.015 \text{ M}$ .

14.23 Se recopilaron los datos siguientes de la velocidad de desaparición de  $\text{NO}$  en la reacción  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$ :

Experimento	$[\text{NO}] (\text{M})$	$[\text{O}_2] (\text{M})$	Velocidad inicial ( $\text{M/s}$ )
1	0.0126	0.0125	$1.41 \times 10^{-2}$
2	0.0252	0.0250	$1.13 \times 10^{-1}$
3	0.0252	0.0125	$5.64 \times 10^{-2}$

(a) ¿Cuál es la ecuación de velocidad de la reacción?

(b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿Cuál es el valor promedio de la constante de velocidad calculado con base en los tres conjuntos de datos?

14.24 Se midieron los datos siguientes de la reacción  $\text{BF}_3(g) + \text{NH}_3(g) \longrightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3(g)$ :

Experimento	$[\text{BF}_3] (\text{M})$	$[\text{NH}_3] (\text{M})$	Velocidad inicial ( $\text{M/s}$ )
1	0.250	0.250	0.2130
2	0.250	0.125	0.1065
3	0.200	0.100	0.0682
4	0.350	0.100	0.1193
5	0.175	0.100	0.0596

(a) ¿Cuál es la ecuación de velocidad de la reacción?

(b) ¿Cuál es el orden global de la reacción? (c) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad de la reacción?

14.25 Considere la reacción en fase gaseosa entre óxido nítrico y bromo a  $273^\circ\text{C}$ :  $2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\text{NOBr}(g)$ . Se obtuvieron los datos siguientes de la velocidad inicial de aparición de  $\text{NOBr}$ :

Experimento	$[\text{NO}] (\text{M})$	$[\text{Br}_2] (\text{M})$	Velocidad inicial ( $\text{M/s}$ )
1	0.10	0.20	24
2	0.25	0.20	150
3	0.10	0.50	60
4	0.35	0.50	735

(a) Determine la ecuación de velocidad. (b) Calcule el valor promedio de la constante de velocidad de aparición de  $\text{NOBr}$  con base en los cuatro conjuntos de datos. (c) ¿Cuál es la relación entre la velocidad de aparición de  $\text{NOBr}$  y la velocidad de desaparición de  $\text{Br}_2$ ? (d) ¿Cuál es la velocidad de desaparición de  $\text{Br}_2$  cuando  $[\text{NO}] = 0.075 \text{ M}$  y  $[\text{Br}_2] = 0.25 \text{ M}$ ?

14.26 Considere la reacción del ion peroxodisulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) con ion yoduro ( $\text{I}^-$ ) en disolución acuosa:

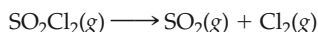


A cierta temperatura la velocidad de desaparición de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  varía con las concentraciones de reactivos como sigue:

Experimento	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \text{ (M)}$	$[\text{I}^-] \text{ (M)}$	$\text{(M/s)}$
1	0.018	0.036	$2.6 \times 10^{-6}$
2	0.027	0.036	$3.9 \times 10^{-6}$
3	0.036	0.054	$7.8 \times 10^{-6}$
4	0.050	0.072	$1.4 \times 10^{-5}$

### Cambio de la concentración con el tiempo

- 14.27** (a) Defina los siguientes símbolos que se presentan en las ecuaciones de velocidad:  $[A]_0$ ,  $t_{1/2}$ ,  $[A]_t$ ,  $k$  (b) ¿Qué cantidad, graficada contra el tiempo, da una línea recta en el caso de una reacción de primer orden?
- 14.28** (a) En el caso de una reacción de segundo orden, ¿qué cantidad da una línea recta cuando se grafica contra el tiempo? (b) ¿En qué difieren las vidas medias de las reacciones de primer y de segundo orden?
- 14.29** (a) La descomposición en fase gaseosa de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , es de primer orden respecto a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . A 600 K, la vida media de este proceso es de  $2.3 \times 10^5$  s. ¿Cuál es la constante de velocidad a esta temperatura? (b) A 320°C la constante de velocidad es de  $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es la vida media a esta temperatura?
- 14.30** (a) La descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ , es una reacción de primer orden. A cierta temperatura cercana a la temperatura ambiente, la constante de velocidad es igual a  $7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Calcule la vida media a esta temperatura. (b) A 415°C, el  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  se descompone en fase gaseosa,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ . Si la reacción es de primer orden con una vida media de 56.3 min a esta temperatura, calcule la constante de velocidad en  $\text{s}^{-1}$ .
- 14.31** Como se describió en el ejercicio 14.29, la descomposición del cloruro de sulfurilo ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) es un proceso de primer orden. La constante de velocidad de la descomposición a 660 K es de  $4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . (a) Si se parte de una presión inicial de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  de 375 torr, ¿cuál es la presión de esta sustancia al cabo de 65 s? (b) ¿En qué tiempo descenderá la presión de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  a un décimo de su valor inicial?
- 14.32** La constante de primer orden de la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , a 70°C es de  $6.82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Suponga que se parte de 0.0250 mol de  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  en un volumen de 2.0 L. (a) ¿Cuántos moles de  $\text{N}_2\text{O}_5$  quedarán al cabo de 2.5 min? (b) ¿Cuántos minutos tardará en descender a 0.010 mol la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_5$ ? (c) ¿Cuál es la vida media del  $\text{N}_2\text{O}_5$  a 70°C?
- 14.33** La reacción



es de primer orden respecto a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Con base en los datos cinéticos siguientes, determine la magnitud de la constante de velocidad de primer orden:

Tiempo (s)	Presión $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (atm)
0	1.000
2,500	0.947
5,000	0.895
7,500	0.848
10,000	0.803

- (a) Determine la ecuación de velocidad de la reacción. (b) ¿Cuál es el valor promedio de la constante de velocidad de la desaparición de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  con base en los cuatro conjuntos de datos? (c) ¿Cuál es la relación entre la velocidad de desaparición de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  y la velocidad de desaparición de  $\text{I}^-$ ? (d) ¿Cuál es la velocidad de desaparición de  $\text{I}^-$  cuando  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.015 \text{ M}$  y  $[\text{I}^-] = 0.040 \text{ M}$ ?

- 14.34** Usando los datos siguientes de la isomerización de primer orden en fase gaseosa del  $\text{CH}_3\text{NC}$  a 215°C, calcule la constante de velocidad de primer orden y la vida media de la reacción:

Tiempo (s)	Presión $\text{CH}_3\text{NC}$ (torr)
0	502
2,000	335
5,000	180
8,000	95.5
12,000	41.7
15,000	22.4

- 14.35** Considere los datos que se presentan en el ejercicio 14.3. (a) Mediante las gráficas apropiadas, determine si la reacción es de primero o de segundo orden. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad de la reacción? (c) ¿Cuál es la vida media de la reacción?
- 14.36** Considere los datos que se presentan en el ejercicio 14.4. (a) Determine si la reacción es de primero o de segundo orden. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (c) ¿Cuál es la vida media?
- 14.37** Se estudia la descomposición de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , a 383°C y se obtienen los datos siguientes:

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2] \text{ (M)}$
0.0	0.100
5.0	0.017
10.0	0.0090
15.0	0.0062
20.0	0.0047

- (a) ¿De qué orden, primero o segundo, es la reacción respecto a la concentración de  $\text{NO}_2$ ? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
- 14.38** La sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), comúnmente conocida como azúcar de mesa, reacciona con soluciones ácidas diluidas y forma dos azúcares más sencillos, glucosa y fructosa, cuya fórmula es en ambos casos  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ :
- $$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{ac})$$
- A 23°C y en HCl, se obtuvieron los siguientes datos de la desaparición de la sacarosa:
- | Tiempo (min) | $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] \text{ (M)}$ |
|--------------|---|
| 0            | 0.316   |
| 39           | 0.274   |
| 80           | 0.238   |
| 140          | 0.190   |
| 210          | 0.146   |
- (a) ¿De qué orden, primero o segundo, es la reacción respecto a  $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ ? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

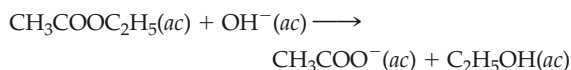
## Temperatura y velocidad

- 14.39** (a) ¿Cuál es la idea central del modelo de colisiones? (b) ¿Qué factores determinan si una colisión entre dos moléculas desemboca en reacción química? (c) Según el modelo de colisiones, ¿por qué influye la temperatura en el valor de la constante de velocidad?
- 14.40** (a) Explique la velocidad de una reacción unimolecular (es decir, de una molécula), como la isomerización de metil isonitrilo (Figura 14.6), en términos del modelo de colisiones. (b) En una reacción de la forma  $A(g) + B(g) \longrightarrow$  productos, ¿es probable que todas las colisiones de A con B con la energía suficiente den lugar a reacción? Explique su respuesta. (c) ¿Cómo ayuda la teoría cinética molecular a comprender la dependencia de las reacciones químicas respecto de la temperatura?
- 14.41** Calcule la fracción de átomos de una muestra de argón gaseoso a 400 K que tienen una energía de 10.0 kJ o más.
- 14.42** (a) La energía de activación de la isomerización del metil isonitrilo (Figura 14.6) es de 160 kJ/mol. Calcule la fracción de moléculas de metil isonitrilo que tienen una energía de 160 kJ o más a 500 K. (b) Calcule esta fracción a una temperatura de 510 K. ¿Cuál es la razón de la fracción a 510 K respecto a la fracción a 500 K?
- 14.43** Con respecto al proceso elemental  $N_2O_5(g) \longrightarrow NO_2(g) + NO_3(g)$ , la energía de activación ( $E_a$ ) y la  $\Delta E$  global son de 154 kJ/mol y 136 kJ/mol, respectivamente. (a) Bosqueje el perfil de energía de esta reacción e identifique  $E_a$  y  $\Delta E$ . (b) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?
- 14.44** La reacción en fase gaseosa  $Cl(g) + HBr(g) \longrightarrow HCl(g) + Br(g)$  tiene una variación de entalpía global de  $-66$  kJ. La energía de activación de la reacción es de 7 kJ. (a) Bosqueje el perfil de energía de la reacción e identifique  $E_a$  y  $\Delta E$ . (b) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?
- 14.45** Con base en sus energías de activación y sus cambios de energía, y suponiendo que todos los factores de colisión son iguales, ¿cuál de las reacciones siguientes sería la más rápida y cuál la más lenta? (a)  $E_a = 45$  kJ/mol;  $\Delta E = -25$  kJ/mol; (b)  $E_a = 35$  kJ/mol;  $\Delta E = -10$  kJ/mol; (c)  $E_a = 55$  kJ/mol;  $\Delta E = 10$  kJ/mol.
- 14.46** ¿Cuál de las reacciones del ejercicio 14.45 será la más rápida en el sentido inverso? ¿Cuál será la más lenta?
- 14.47** Cierta reacción de primer orden tiene una constante de velocidad de  $2.75 \times 10^{-2} s^{-1}$  a 20°C. ¿Cuál es el valor de  $k$  a 60°C si (a)  $E_a = 75.5$  kJ/mol; (b)  $E_a = 105$  kJ/mol?
- 14.48** Dos reacciones de primer orden tienen la misma constante de velocidad a 30°C. La reacción A tiene una energía de activación de 45.5 kJ/mol; la reacción B tiene una energía de activación de 25.2 kJ/mol. Calcule la relación entre las constantes de velocidad,  $k_A/k_B$ , a 60°C.

## Mecanismos de reacción

- 14.53** (a) ¿Qué significa el término *paso elemental*? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un paso elemental *unimolecular* y uno *bimolecular*? (c) ¿Qué es un *mecanismo de reacción*?
- 14.54** (a) ¿Qué significa el término *molecularidad*? (b) ¿Por qué son tan raros los pasos elementales termoleculares? (c) ¿Qué es un *intermediario* de un mecanismo?
- 14.55** ¿Cuál es la molecularidad de los procesos elementales siguientes? Escriba la ecuación de velocidad de cada uno. (a)  $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$

- 14.49** Se midió la velocidad de la reacción



a varias temperaturas, y se obtuvieron los datos siguientes:

Temperatura (°C)	$k$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
15	0.0521
25	0.101
35	0.184
45	0.332

Con base en estos datos, grafique  $\ln k$  en función de  $1/T$ . Determine el valor de  $E_a$  por medio de la gráfica.

- 14.50** Se ha tabulado como sigue la dependencia respecto a la temperatura de la constante de velocidad de la reacción

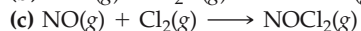


se tabula como sigue:

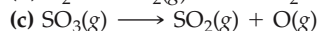
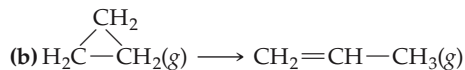
Temperatura (K)	$k$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
600	0.028
650	0.22
700	1.3
750	6.0
800	23

Calcule  $E_a$  y  $A$ .

- 14.51** La energía de activación de cierta reacción es de 65.7 kJ/mol. ¿Cuántas veces más aprisa se llevará a cabo la reacción a 50°C que a 0°C?
- 14.52** Lo que sigue es una cita de un artículo publicado en el número del 18 de agosto de 1998 en *The New York Times* acerca del desdoblamiento de la celulosa y el almidón: "Un descenso de 18 grados Fahrenheit [de 77°F a 59°F] reduce seis veces la velocidad de reacción; un descenso de 36 grados [de 77°F a 41°F] provoca una disminución de 40 veces en la velocidad." (a) Calcule las energías de activación del proceso de desdoblamiento con base en las dos estimaciones del efecto de la temperatura en la velocidad. ¿Son congruentes los valores? (b) Suponiendo el valor de  $E_a$  calculado con base en el descenso de 36 grados, y suponiendo que la velocidad de desdoblamiento es de primer orden con una vida media de 2.7 años a 25°C, calcule la vida media del desdoblamiento a una temperatura de  $-15^\circ C$ .

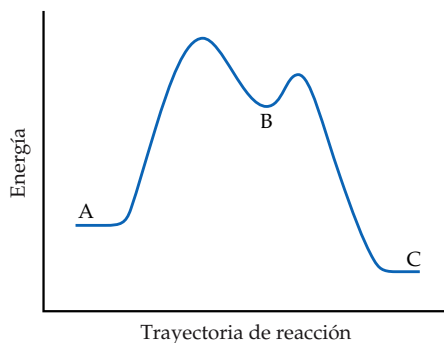


- 14.56** ¿Cuál es la molecularidad de los procesos elementales siguientes? Escriba la ecuación de velocidad de cada uno.

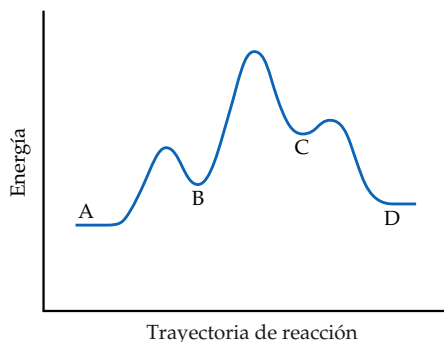


- 14.57** Con base en el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción  $A \longrightarrow C$ ? ¿Cuántos

estados de transición hay? ¿Cuál paso es el más rápido? ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción  $A \longrightarrow C$ ?



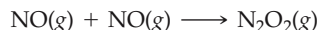
- 14.58 Basado en el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción  $A \longrightarrow D$ ? ¿Cuántos estados de transición hay? ¿Cuál paso es el más rápido? ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción  $A \longrightarrow D$ ?



- 14.59 Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la reacción en fase gaseosa de  $H_2$  con  $ICl$ :
- $$H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HI(g) + HCl(g)$$
- $$HI(g) + ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + HCl(g)$$
- (a) Escriba la ecuación balanceada de la reacción global. (b) Identifique los intermediarios del mecanismo. (c) Escriba ecuaciones de velocidad de cada paso elemental del

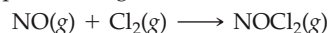
mecanismo. (d) Si el primer paso es lento y el segundo es rápido, ¿qué ecuación de velocidad espera usted que se observe en la reacción global?

- 14.60 Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la reacción de  $NO$  con  $H_2$  para formar  $N_2O$  y  $H_2O$ :



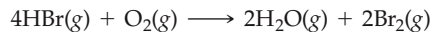
(a) Muestre que la suma de los pasos elementales del mecanismo propuesto da una ecuación balanceada de la reacción. (b) Escriba una ecuación de velocidad de cada paso elemental del mecanismo. (c) Identifique los intermediarios del mecanismo. (d) La ecuación de velocidad que se observa es velocidad =  $k[NO]^2[H_2]$ . Si el mecanismo propuesto es correcto, ¿qué se concluye acerca de las velocidades relativas de los pasos primero y segundo?

- 14.61 La reacción  $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$  obedece a la ecuación de velocidad siguiente: velocidad =  $k[NO]^2[Cl_2]$ . Se ha propuesto el siguiente mecanismo:

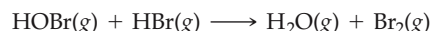
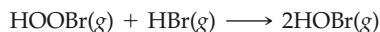
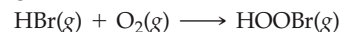


(a) ¿Cuál sería la ecuación de velocidad si el primer paso fuera determinante de la velocidad? (b) Con base en la ecuación de velocidad que se observa, ¿qué se concluye acerca de las velocidades relativas de los dos pasos?

- 14.62 Se ha estudiado la oxidación en fase gaseosa de  $HBr$  con  $O_2$ :



Se encuentra que la reacción es de primer orden respecto a  $HBr$  y también respecto a  $O_2$ . Usted propone el mecanismo siguiente:



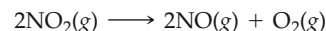
(a) Indique cómo se suman los pasos elementales para dar la reacción global. (Pista: Es necesario multiplicar por 2 los coeficientes de una de las ecuaciones.) (b) Basados en la ecuación de velocidad, ¿cuál es el paso determinante de la velocidad? (c) ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? (d) Si resulta imposible detectar  $HOBr$  o  $HOOBr$  entre los productos, ¿refuta esto su mecanismo?

### Catálisis

- 14.63 (a) ¿En qué parte del perfil de energía de una reacción influye un catalizador? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo?
- 14.64 (a) La mayor parte de los catalizadores heterogéneos de importancia son materiales sólidos muy finamente divididos. ¿Por qué es importante el tamaño de partícula? (b) ¿Cuál es el papel de la adsorción en la acción de un catalizador heterogéneo?
- 14.65 La oxidación de  $SO_2$  a  $SO_3$  es catalizada por el  $NO_2$ . La reacción se lleva a cabo como sigue:
- $$NO_2(g) + SO_2(g) \longrightarrow NO(g) + SO_3(g)$$
- $$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
- (a) Muestre que la suma de las dos reacciones da la oxidación global de  $SO_2$  con  $O_2$  que produce  $SO_3$ . (b) ¿Por

qué se considera al  $NO_2$  como un catalizador y no como un intermediario de esta reacción? (c) ¿Es éste un ejemplo de catálisis homogénea o de catálisis heterogénea?

- 14.66 El  $NO$  cataliza la descomposición de  $N_2O$ , posiblemente por el mecanismo siguiente:



(a) ¿Cuál es la ecuación química de la reacción global? Muestre que la suma de los dos pasos da la ecuación global. (b) ¿Por qué se considera al  $NO$  como un catalizador y no como un intermediario? (c) Si los experimentos muestran que durante la descomposición del  $N_2O$  el  $NO$  no se acumula en cantidades mensurables, ¿obliga esto a descartar el mecanismo propuesto? Si considera que no, sugiera qué podría estar ocurriendo.



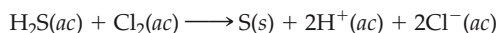
- 14.67** Muchos catalizadores metálicos, en particular los de metales preciosos, se suelen depositar en forma de películas muy finas sobre una sustancia de gran área superficial por unidad de masa, como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o sílice ( $\text{SiO}_2$ ). ¿Por qué es ésta una forma eficaz de utilizar el material catalítico?
- 14.68** (a) Si se propusiera usted construir un sistema para comprobar la eficacia de los convertidores catalíticos de automóvil en los autos, ¿qué sustancias tendría que buscar en el escape del vehículo? (b) Los convertidores catalíticos de automóvil deben trabajar a temperaturas altas, cuando los gases de escape caliente fluyen a través de ellos. ¿En qué aspectos podría ser esto una ventaja? ¿En cuáles sería una desventaja? (c) ¿Por qué es importante la rapidez de flujo de los gases de escape sobre un convertidor catalítico?
- 14.69** Cuando el  $\text{D}_2$  reacciona con etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) en presencia de un catalizador finamente dividido, se forma etano con dos átomos de deuterio:  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ . (El deuterio, D, es un isótopo de hidrógeno de masa 2.) Se forma muy poco etano con dos átomos de deuterio unidos a un solo carbono (por ejemplo:  $\text{CH}_3-\text{CHD}_2$ ). Explique por qué es así basándose en la serie de pasos de que consta la reacción.
- 14.70** Los catalizadores heterogéneos que efectúan reacciones de hidrogenación, como se ilustra en la figura 14.21, son

susceptibles de envenenamiento, el cual cancela su capacidad catalítica. Los compuestos de azufre suelen ser venenos. Sugiera un mecanismo por el que este tipo de compuestos podrían actuar como venenos.

- 14.71** (a) Explique la importancia de las enzimas en los sistemas biológicos. (b) ¿Qué transformaciones químicas son catalizadas por (i) la enzima catalasa; (ii) la nitrogenasa?
- 14.72** Hay literalmente miles de enzimas trabajando en los sistemas vivos complejos como los seres humanos. ¿Qué propiedades de las enzimas dan origen a su capacidad para distinguir un sustrato de otro?
- [14.73]** La energía de activación de cierta reacción no catalizada es de 95 kJ/mol. La adición de un catalizador reduce la energía de activación a 55 kJ/mol. Suponiendo que el factor de colisiones no cambia, por qué factor aumentará el catalizador la velocidad de la reacción a (a) 25°C; (b) 125°C?
- [14.74]** Suponga que cierta reacción biológicamente importante es muy lenta a la temperatura fisiológica (37°C) en ausencia de un catalizador. Suponiendo que el factor de colisiones no cambia, ¿en qué medida debe reducir una enzima la energía de activación de la reacción para conseguir que la velocidad de reacción aumente  $1 \times 10^5$  veces?

### Ejercicios adicionales

- 14.75** El sulfuro de hidrógeno es un contaminante común y problemático de las aguas residuales industriales. Una forma de eliminar el  $\text{H}_2\text{S}$  consiste en tratar el agua con cloro, con lo cual se lleva a cabo la reacción siguiente:



La velocidad de esta reacción es de primer orden respecto a cada reactivo. La constante de velocidad de la desaparición de  $\text{H}_2\text{S}$  a 28°C es de  $3.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Si en cierto momento la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  es de  $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$  y la de  $\text{Cl}_2$  es de 0.070 M, ¿cuál es la velocidad de formación de  $\text{Cl}^-$ ?

- 14.76** La reacción  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$  es de segundo orden respecto a NO y de primer orden respecto a  $\text{O}_2$ . Cuando  $[\text{NO}] = 0.040 \text{ M}$  y  $[\text{O}_2] = 0.035 \text{ M}$ , la velocidad de desaparición de NO que se observa es de  $9.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ . (a) ¿Cuál es la velocidad de desaparición de  $\text{O}_2$  en este momento? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (c) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (d) ¿Qué le ocurriría a la velocidad si se aumentara la concentración de NO por un factor de 1.8?
- 14.77** La reacción del ion yoduro con ion hipoclorito,  $\text{I}^-(ac) + \text{OCI}^-(ac) \longrightarrow \text{OI}^-(ac) + \text{Cl}^-(ac)$  resulta ser de primer orden respecto a los iones tanto yoduro como hipoclorito, e inversamente proporcional a la concentración de ion hidróxido presente en la disolución. (a) Escriba la ecuación de velocidad de la reacción. (b) ¿Por qué factor cambiará la velocidad si se triplica la concentración de ion yoduro? (c) ¿Por qué factor cambiará la velocidad si se duplica la concentración de ion hidróxido?
- 14.78** Considere la reacción siguiente entre el cloruro de mercurio(II) y el ion oxalato:



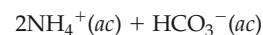
Se determinó la velocidad inicial de esta reacción con varias concentraciones de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ , y se obtuvieron los datos siguientes de la desaparición de  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ :

Experimento	$[\text{HgCl}_2](M)$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](M)$	Velocidad (M/s)
1	0.164	0.15	$3.2 \times 10^{-5}$
2	0.164	0.45	$2.9 \times 10^{-4}$
3	0.082	0.45	$1.4 \times 10^{-4}$
4	0.246	0.15	$4.8 \times 10^{-5}$

(a) ¿Cuál es la velocidad de esta reacción? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (c) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando la concentración de  $\text{HgCl}_2$  es 0.12 M, y la de  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$  es 0.10 M si la temperatura es la misma a la que se obtuvieron los datos que se muestran?

- 14.79** La constante de velocidad de la reacción  $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  es  $k = 0.63 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Con base en las unidades de  $k$ , ¿es la reacción de primer orden o de segundo respecto a  $\text{NO}_2$ ? Si la concentración inicial de  $\text{NO}_2$  es 0.100 M, ¿cómo determinaríamos cuánto tiempo tardaría la concentración en disminuir a 0.025 M?

- 14.80** La urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) es el producto final del metabolismo de las proteínas en los animales. La descomposición de la urea en HCl 0.1 M se lleva a cabo según la reacción



La reacción es de primer orden respecto a la urea y de primer orden global. Cuando  $[\text{NH}_2\text{CONH}_2] = 0.200 \text{ M}$ , la velocidad a 61.05°C es de  $8.56 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ . (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad,  $k$ ? (b) ¿Cuál es la concentración de urea en esta disolución al cabo de  $5.00 \times 10^3 \text{ s}$  si la concentración inicial es 0.500 M? (c) ¿Cuál es la vida media de esta reacción a 61.05°C?

- [14.81] Se sigue por espectroscopia la velocidad de una reacción de primer orden, vigilando la absorción de un reactivo colorido. La reacción se efectúa en una celda de muestra de 1.00 cm y la única especie colorida de la reacción tiene una constante de absorbanza molar es de  $5.60 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . (a) Calcule la concentración inicial del reactivo colorido si la absorbanza es de 0.605 al inicio de la reacción. (b) La absorbanza disminuye a 0.250 en 30.0 min. Calcule la constante de velocidad en unidades de  $\text{s}^{-1}$ . (c) Calcule la vida media de la reacción. (d) ¿Cuánto tiempo tarda la absorbanza en disminuir a 0.100?
- 14.82 El ciclopentadieno ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ) reacciona consigo mismo para formar dicitopentadieno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ). Se siguió el avance de la reacción  $2\text{C}_5\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$  en función del tiempo en una disolución 0.0400 M de  $\text{C}_5\text{H}_6$ . Se recopilaron los datos siguientes:

Tiempo (s)	$[\text{C}_5\text{H}_6]$ (M)
0.0	0.0400
50.0	0.0300
100.0	0.0240
150.0	0.0200
200.0	0.0174

Grafique por separado  $[\text{C}_5\text{H}_6]$ ,  $\ln[\text{C}_5\text{H}_6]$  y  $1/[\text{C}_5\text{H}_6]$  contra el tiempo. ¿Cuál es el orden de la reacción? ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

- 14.83 (a) Dos reacciones tienen idénticos valores de  $E_a$ . ¿Asegura esto que tendrán la misma constante de velocidad si se efectúan a la misma temperatura? Explique su respuesta. (b) Dos reacciones similares tienen la misma constante a  $25^\circ\text{C}$ , pero a  $35^\circ\text{C}$  una de ellas tiene una constante mayor que la otra. Explique estas observaciones.
- 14.84 La constante de primer orden de la reacción de cierto compuesto orgánico con agua varía con la temperatura como sigue:

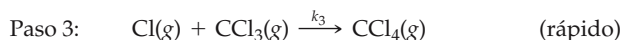
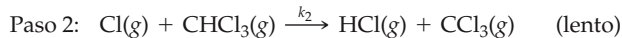
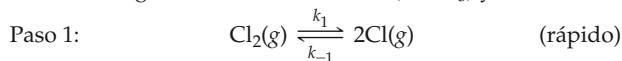
Temperatura (K)	Velocidad constante ( $\text{s}^{-1}$ )
300	$3.2 \times 10^{-11}$
320	$1.0 \times 10^{-9}$
340	$3.0 \times 10^{-8}$
355	$2.4 \times 10^{-7}$

Con base en estos datos, calcule la energía de activación en unidades de kJ/mol.

- 14.85 El ion yoduro cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno. Se piensa que la reacción catalizada se lleva a cabo por un mecanismo de dos pasos:
- $$\text{H}_2\text{O}_2(ac) + \text{I}^-(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{IO}^-(ac) \quad (\text{lento})$$
- $$\text{IO}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}_2(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g) + \text{I}^-(ac) \quad (\text{rápido})$$
- (a) Suponiendo que el primer paso del mecanismo es determinante de la velocidad, prediga la ecuación de velocidad del proceso global. (b) Escriba la ecuación química del proceso global. (c) Identifique el intermediario del mecanismo, en su caso.
- 14.86 Tomando la figura 14.20 como base, dibuje el perfil de energía de la descomposición de peróxido de hidróge-

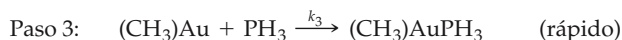
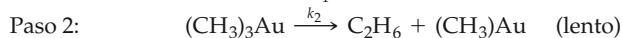
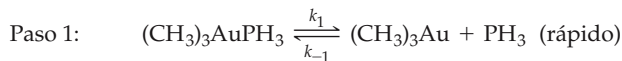
no catalizada por el ion yoduro. (a) Indique en la curva las energías de activación de las reacciones [14.30] y [14.31]. (b) Considere que en la figura 14.19(b) que cuando se agrega inicialmente  $\text{Br}^-(ac)$ , se acumula cierta cantidad de  $\text{Br}_2$  durante la reacción. ¿Qué nos indica esto acerca de las velocidades relativas de las reacciones [14.30] y [14.31]?

- [14.87] Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción en fase gaseosa entre cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y cloro:



(a) ¿Cuál es la reacción global? (b) ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? (c) ¿Cuál es la molecularidad de cada paso elemental? (d) ¿Cuál es el paso determinante de la velocidad? (e) ¿Qué ecuación de velocidad predice este mecanismo? (Pista: El orden de reacción global no es entero.)

- [14.88] En una disolución en hidrocarburo, el compuesto de oro ( $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ ) se descompone en etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y otro compuesto de oro:  $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ . Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la descomposición del  $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ :



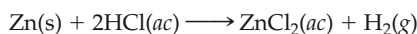
(a) ¿Cuál es la reacción global? (b) ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? (c) ¿Cuál es la molecularidad de cada paso elemental? (d) ¿Cuál es el paso determinante de la velocidad? (e) ¿Qué ecuación de velocidad predice este mecanismo? (f) ¿Cuál sería el efecto sobre la velocidad de reacción de agregar  $\text{PH}_3$  a la disolución de  $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ ?

- 14.89 Una de las muchas enzimas notables del cuerpo humano es la anhidrasa carbónica, que cataliza la interconversión de ácido carbónico, dióxido de carbono y agua. De no ser por esta enzima, el organismo no podría eliminar con la rapidez suficiente el  $\text{CO}_2$  que acumula el metabolismo celular. La enzima cataliza la deshidratación (liberación en el aire) de hasta  $10^7$  moléculas de  $\text{CO}_2$  por segundo. ¿Qué componentes de esta descripción corresponden a los términos *enzima*, *sustrato* y *número de renovación*?

- 14.90 La enzima invertasa cataliza la conversión de sacarosa, un disacárido, en azúcar invertido, una mezcla de glucosa y fructosa. Cuando la concentración de invertasa es de  $4.2 \times 10^{-7} \text{ M}$  y la de sacarosa es de  $0.0077 \text{ M}$ , se forma azúcar invertido a razón de  $1.5 \times 10^{-4} \text{ M/s}$ . Cuando se duplica la concentración de sacarosa, la velocidad de formación de azúcar invertido también se duplica. (a) Suponiendo que el modelo de enzima y sustrato funciona, ¿es grande o pequeña la fracción de enzima que se encuentra en forma de complejo? Explique su respuesta. (b) La adición de inositol, otro azúcar, reduce la velocidad de formación de azúcar invertido. Sugiera un mecanismo por el que ocurre esto.

## Ejercicios integradores

- 14.91** El pentóxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) se descompone en cloroformo como disolvente con formación de  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$ . La descomposición es de primer orden, con una constante de velocidad de  $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $45^\circ\text{C}$ . Calcule la presión parcial de  $\text{O}_2$  que se genera a partir de 1.00 L de disolución de  $\text{N}_2\text{O}_5$  0.600 M durante un periodo de 20.0 h, si se recoge el gas en un recipiente de 10.0 L. (Suponga que los productos no se disuelven en cloroformo.)
- [14.92]** La reacción entre yoduro de etilo y ion hidróxido en disolución de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{alc}) + \text{OH}^-(\text{alc}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{I}^-(\text{alc})$ , tiene una energía de activación de  $86.8 \text{ kJ/mol}$  y un factor de frecuencia de  $2.10 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . **(a)** Prediga la constante de velocidad de la reacción a  $35^\circ\text{C}$ . **(b)** Se prepara una disolución de KOH en etanol disolviendo 0.335 g de KOH en etanol para formar 250.0 mL de disolución. De forma análoga, se disuelven 1.453 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  en etanol para formar 250.0 mL de disolución. Se mezclan volúmenes iguales de las dos disoluciones. Suponiendo que la reacción es de primer orden respecto a cada reactivo, ¿cuál es la velocidad inicial a  $35^\circ\text{C}$ ? **(c)** ¿Cuál reactivo de la reacción es limitante, suponiendo que se completa la reacción?
- 14.93** El zinc metálico se disuelve en ácido clorhídrico según la reacción



Suponga que se le pide estudiar la cinética de esta reacción detectando la velocidad de producción de  $\text{H}_2(\text{g})$ . **(a)** Empleando un matraz de reacción, un manómetro y cualquier otro instrumental común de laboratorio, diseñe un aparato experimental que le permita detectar la presión parcial del  $\text{H}_2(\text{g})$  producido en función del tiempo. **(b)** Explique cómo usaría el aparato para determinar la ecuación de velocidad de la reacción. **(c)** Explique cómo usaría el aparato para determinar el orden de reacción de  $[\text{H}^+]$  en la reacción. **(d)** ¿Cómo podría usar el aparato para establecer la energía de activación de la reacción? **(e)** Explique cómo usaría el aparato para determinar los efectos de cambiar la forma del  $\text{Zn}(\text{s})$  de tiras de metal a gránulos.

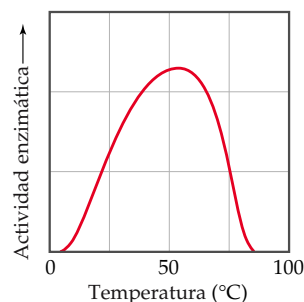
- 14.94** La reacción en fase gaseosa de NO con  $\text{F}_2$  para formar NOF y F tiene una energía de activación de  $E_a = 6.3 \text{ kJ/mol}$  y un factor de frecuencia de  $A = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Se piensa que la reacción es bimolecular:



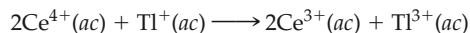
- (a)** Calcule la constante de velocidad a  $100^\circ\text{C}$ . **(b)** Dibuje las estructuras de Lewis de las moléculas de NO y NOF, dado que la fórmula química del NOF es engañosa pues en realidad el átomo de nitrógeno es el átomo central de la molécula. **(c)** Prediga la estructura de la molécula de NOF. **(d)** Dibuje un posible estado de transición para la formación de NOF, empleando líneas punteadas para indicar los enlaces débiles que se comienzan a formar. **(e)** Sugiera una razón de la pequeña energía de activación de la reacción.
- 14.95** En el ejercicio 14.62 se muestra el mecanismo de la oxidación de HBr con  $\text{O}_2$  para formar  $2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Br}_2$ . **(a)** Calcule el cambio de entalpía estándar global de la reacción. **(b)** El HBr no reacciona con  $\text{O}_2$  en grado apreciable a temperatura ambiente en condiciones ordinarias. ¿Qué se infiere de esto acerca de la magnitud de la energía de activación del paso determinante de la velocidad? **(c)** Dibuje

una estructura de Lewis plausible del intermediario HOObBr. ¿A qué compuesto conocido de hidrógeno y oxígeno se asemeja?

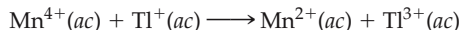
- 14.96** Las enzimas (catalizadores de los sistemas biológicos) son materiales proteínicos de alto peso molecular. El arreglo tridimensional de la proteína en disolución forma el sitio activo de la enzima. Cuando se calientan en disolución, las proteínas sufren *desnaturalización*, un proceso en el que la estructura tridimensional de la proteína se deshace, al menos en parte. La gráfica muestra la variación con la temperatura de la actividad de una enzima representativa. La actividad aumenta con la temperatura hasta un punto por encima de la región habitual de funcionamiento de la enzima, y luego disminuye rápidamente al seguir aumentando la temperatura. ¿Qué papel desempeña la desnaturalización en cuanto a determinar la forma de esta curva? ¿Cómo armoniza su explicación con el modelo de llave y cerradura de la acción enzimática?



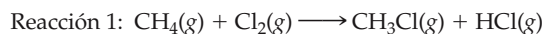
- [14.97]** Los metales suelen formar varios cationes con carga diferente. El cerio, por ejemplo, forma iones  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , y el talio forma iones  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Tl}^{3+}$ . Los iones cerio y talio reaccionan como sigue:



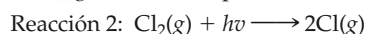
Esta reacción es muy lenta, y se piensa que ocurre en un solo paso elemental. La adición de  $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$  cataliza esta reacción conforme al mecanismo siguiente:



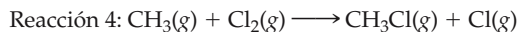
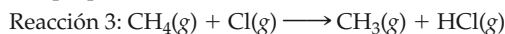
- (a)** Escriba la ecuación de velocidad de la reacción no catalizada. **(b)** ¿Qué tiene de excepcional la reacción no catalizada? ¿Por qué podría ser una reacción lenta? **(c)** La velocidad de la reacción catalizada es de primer orden respecto a  $[\text{Ce}^{4+}]$  y a  $[\text{Mn}^{2+}]$ . Basándose en esta ecuación de velocidad, ¿cuál de los pasos del mecanismo catalizado es determinante de la velocidad? **(d)** Comente acerca de la especial idoneidad del Mn para catalizar esta reacción, con base en sus estados de oxidación disponibles.
- [14.98]** La velocidad de muchas reacciones atmosféricas se acelera al absorber luz uno de los reactivos. Por ejemplo, considere la reacción entre el metano y el cloro para formar cloruro de metilo y cloruro de hidrógeno:



Esta reacción es muy lenta en ausencia de luz. Sin embargo, el  $\text{Cl}_2(\text{g})$  absorbe luz para formar átomos de Cl:



Una vez generados, los átomos de Cl catalizan la reacción de  $\text{CH}_4$  con  $\text{Cl}_2$ , de acuerdo con el siguiente mecanismo propuesto:



En la tabla siguiente se muestran los cambios de entalpía y las energías de activación de estas dos reacciones:

Reacción	$\Delta H_r^\circ$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)
3	+4	17
4	-109	4

(a) Con base en la entalpía de enlace del  $\text{Cl}_2$  (Tabla 8.4), determine la longitud de onda de luz más larga que tiene la energía suficiente para hacer que ocurra la reacción 2.

¿En qué parte del espectro electromagnético se encuentra esta luz? (b) Con base en los datos aquí tabulados, bosqueje un perfil de energía cuantitativo de la reacción catalizada que las reacciones 3 y 4 representan. (c) Con base en entalpías de enlace, estime dónde se deben situar los reactivos,  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , en el diagrama del inciso (b). Use este resultado para estimar el valor de  $E_a$  de la reacción  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ . (d) Las especies  $\text{Cl}(\text{g})$  y  $\text{CH}_3(\text{g})$  de las reacciones 3 y 4 son radicales (átomos o moléculas con electrones no apareados). Dibuje una estructura de Lewis de  $\text{CH}_3$  y compruebe que se trata de un radical. (e) La serie de reacciones 3 y 4 constituye un mecanismo de radicales libres. ¿Por qué se describe esto como una “reacción en cadena”? Proponga una reacción que termine la reacción en cadena.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 14.99** La simulación **Velocidades de reacción (Rates of Reaction, Capítulo 14.2)** permite ajustar la energía de activación, el cambio de energía global, la temperatura y la concentración inicial de un reactivo para evaluar el efecto de cada variable en la velocidad de reacción inicial. (a) Si desea determinar la ecuación de velocidad de la reacción mediante una serie de experimentos, qué variable(s) debe modificar, qué variable(s) no debe modificar, y qué variable(s) no afecta(n) el resultado? (b) Determine la ecuación de velocidad de la reacción. ¿Cuál es el orden global de la reacción? (c) Determine el valor de la constante de velocidad.
- 14.100** (a) Con base en datos de la simulación **Velocidades de reacción (Rates of Reaction, eCapítulo 14.2)**, seleccione una temperatura ( $T_1$ ) y una energía de activación ( $E_a$ ) y determine el valor de la constante de velocidad ( $k_1$ ). (b) Con base en la  $E_a$  y ( $T_1$ ) del inciso (a), prediga el valor de la constante de velocidad ( $k_2$ ) a una temperatura más alta:  $T_2 = 2T_1$ . (c) De nuevo con base en la  $E_a$  del inciso (a) y la temperatura del inciso ya sea (a) o (b), prediga el valor de la constante de velocidad ( $k_3$ ) a una temperatura ( $T_3$ ) menor que  $T_1$ . Use la simulación para comprobar sus respuestas a los incisos (a), (b) y (c).
- 14.101** El vídeo **Proceso de primer orden (First-Order Process, eCapítulo 14.3)** ilustra el cambio de concentración con el tiempo de un proceso de primer orden global. (a) Determine la constante de velocidad del proceso que se muestra. (b) Suponiendo que el proceso de primer orden es una reacción química, ¿qué le ocurriría normalmente al valor de la vida media si se aumentase la temperatura? (c) Muchas reacciones catalizadas por enzimas son de primer orden respecto a la concentración de sustrato. Sin embargo, una elevación de temperatura no siempre aumenta la velocidad. ¿Cómo se podría explicar esto?
- 14.102** Usando el valor numérico de la constante de velocidad calculada para la reacción de la pregunta anterior, y empleando la misma “unidad” de concentración que en el vídeo **Proceso de primer orden (First-Order Process, eCapítulo 14.3)**, genere una curva de una reacción de segundo orden con la ecuación 14.16. Reproduzca la curva de primer orden, superponga en ella la curva de segundo orden, y compárelas. ¿Qué puede decir acerca de las velocidades relativas de desaparición del material de partida inicialmente y cuando ha transcurrido un lapso significativo?
- 14.103** En el ejercicio 14.69 usted explicó por qué la combinación de etileno y  $\text{D}_2$  en presencia de un catalizador produce principalmente  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ . Una pequeña porción del producto tiene más de un D unido a un solo carbono, como en  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CHD}_2$ . Después de ver el vídeo **Hidrogenación por reacción de superficie (Surface Reaction-Hydrogenation, eCapítulo 14.6)**, proponga un mecanismo capaz de dar origen a un producto con más de un D por átomo de carbono.

# Capítulo 15

## Equilibrio químico

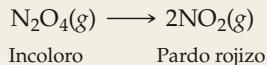
Este matraz contiene una mezcla de equilibrio de iones  $\text{CoCl}_4^{2-}$  azules y iones  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  de color rosa. De acuerdo con las condiciones en el equilibrio, una especie de cobalto puede ser más abundante que la otra y la disolución se ve entonces azul o rosada, en vez de violeta.



- 15.1 Concepto de equilibrio
- 15.2 Constante de equilibrio
- 15.3 Equilibrios heterogéneos
- 15.4 Cálculo de constantes de equilibrio
- 15.5 Aplicaciones de las constantes de equilibrio
- 15.6 Principio de Le Châtelier

**EN SUS PRÁCTICAS DE LABORATORIO** usted ha tenido oportunidad de observar diversas reacciones químicas. En ciertos casos se le ha pedido calcular las cantidades de productos que se forman suponiendo que las reacciones se completan, es decir, que se consumen los reactivos limitantes. De hecho, muchas reacciones no se completan, sino que se aproximan a un estado de equilibrio en el que están presentes tanto reactivos como productos. En consecuencia, al cabo de cierto tiempo estas reacciones parecen “detenerse” —los colores dejan de cambiar, cesa el desprendimiento de gases, antes de que la reacción se complete, lo que da origen a una mezcla de reactivos y productos.

Por ejemplo, considérense el  $\text{N}_2\text{O}_4$  y el  $\text{NO}_2$  (Figura 15.1 ►), que se interconvierten con facilidad. Cuando  $\text{N}_2\text{O}_4$  puro y congelado se calienta por encima de su punto de ebullición ( $21.2^\circ\text{C}$ ), el gas que está en el tubo cerrado se oscurece gradualmente conforme el  $\text{N}_2\text{O}_4$  gaseoso e incoloro se disocia en  $\text{NO}_2$  gaseoso de color pardo rojizo (Figura 15.2 ►):



Con el tiempo el color deja de cambiar, no obstante que todavía hay  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el tubo. Se tiene una mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  en la que las concentraciones de los gases ya no cambian.

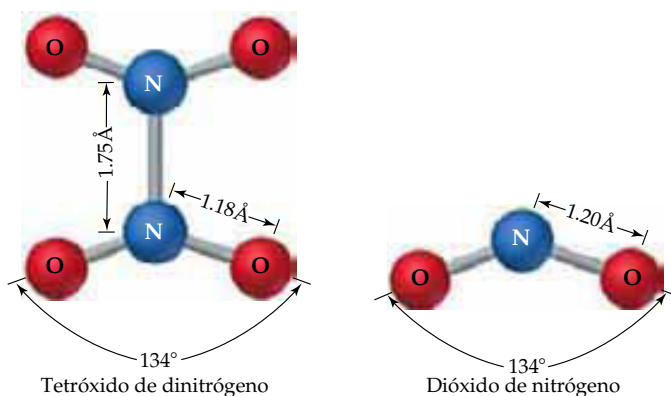
La condición en la cual las concentraciones de todos los reactivos y productos en un sistema cerrado dejan de cambiar con el tiempo se denomina **equilibrio químico**. Se establece un equilibrio químico cuando reacciones opuestas avanzan a velocidades iguales. La velocidad de formación de productos a partir de los reactivos es igual a la velocidad de formación de reactivos a partir de los productos. Para que se establezca un equilibrio, es necesario que ni los reactivos ni los productos escapen del sistema.

Ya hemos encontrado varios procesos en equilibrio. Por ejemplo, el vapor que se halla encima de un líquido está en equilibrio con la fase líquida. ∞ (Sección 11.5) La velocidad con la que las moléculas escapan del líquido a la fase gaseosa es igual a la velocidad con la que las moléculas de la fase gaseosa inciden en la superficie y se integran al líquido. De forma análoga, una disolución saturada de cloruro de sodio está en equilibrio con los iones dispersos en el agua. ∞ (Sección 13.2) La velocidad con la que los iones abandonan la superficie del sólido es igual a la velocidad con la que otros iones son removidos del líquido para integrarse al sólido.

### ► Lo que veremos ◀

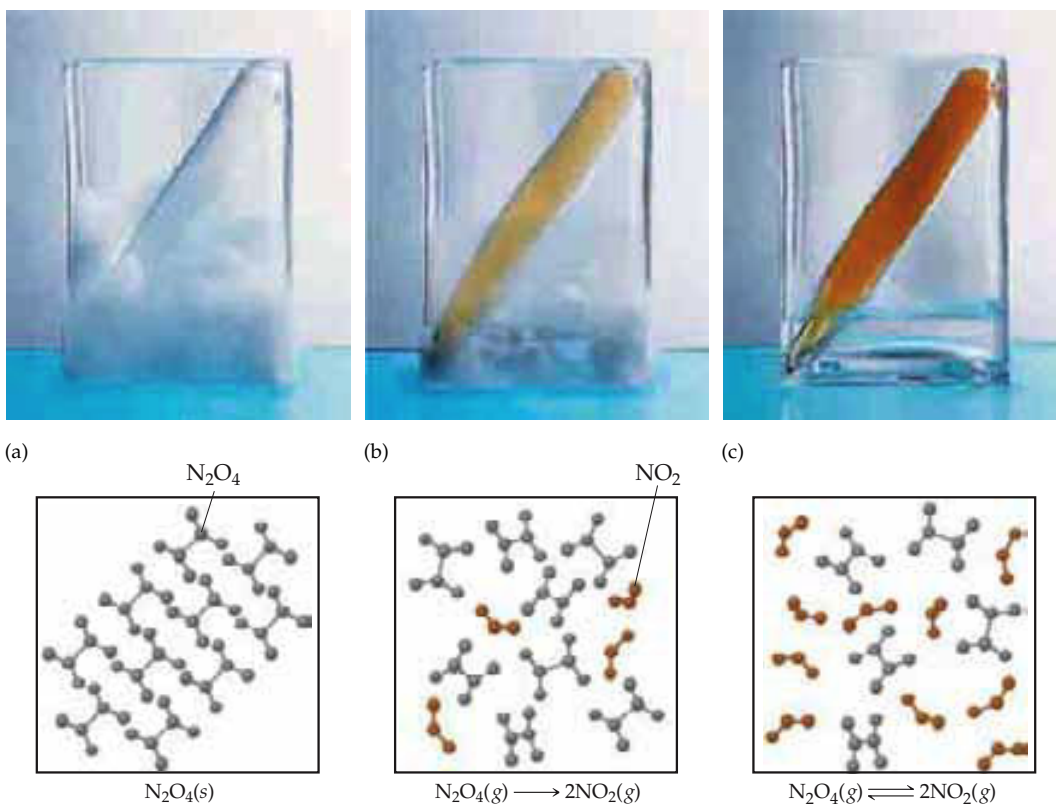
- En primer término se examina el concepto de equilibrio y se define la constante de equilibrio.
- Aprenderemos a escribir expresiones de constantes de equilibrio en reacciones homogéneas y a interpretar la magnitud de una constante de equilibrio.
- Después aprenderemos a escribir expresiones de constantes de equilibrio de reacciones heterogéneas.
- El valor de una constante de equilibrio se calcula con base en concentraciones de equilibrio de reactivos y productos.
- Las constantes de equilibrio permiten predecir las concentraciones de equilibrio de reactivos y productos y determinar el sentido en el que la reacción debe avanzar para alcanzar el equilibrio.
- El capítulo concluye con un análisis del principio de Le Châtelier, el cual predice cómo responde un sistema en equilibrio ante cambios de concentración, volumen, presión y temperatura.

► **Figura 15.1** Estructura de las moléculas  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$ . Ambas sustancias son gases a temperatura ambiente y a presión atmosférica. El tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) es incoloro, en tanto que el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es de color pardo rojizo. Las moléculas se interconvierten con facilidad:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ .



En ambos ejemplos interviene un par de procesos opuestos. En el equilibrio, estos procesos opuestos se llevan a cabo a la misma velocidad.

Los equilibrios químicos explican un gran número de fenómenos naturales, y desempeñan importantes papeles en muchos procesos industriales. En éste y en los dos capítulos que siguen exploraremos los equilibrios químicos con cierto detalle.



▲ **Figura 15.2** Establecimiento de un equilibrio entre  $\text{N}_2\text{O}_4$  (gris) y  $\text{NO}_2$  (rojo). (a) El  $\text{N}_2\text{O}_4$  congelado es casi incoloro. (b) Conforme el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se calienta por encima de su punto de ebullición, comienza a disociarse en  $\text{NO}_2$  gaseoso, de color pardo. (c) Con el tiempo el color deja de cambiar cuando el  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  y el  $\text{NO}_2(\text{g})$  alcanzan presiones parciales en las que se interconvierten a la misma velocidad. Los dos gases están en equilibrio.

Aquí aprenderemos a expresar la posición del equilibrio de una reacción en términos cuantitativos, y estudiaremos los factores que determinan las concentraciones relativas de reactivos y productos en el equilibrio. En primer término exploraremos la relación entre las velocidades de reacciones opuestas y cómo esta relación da origen al equilibrio químico.

## 15.1 Concepto de equilibrio

Examinemos en primer lugar algunas reacciones en fase gaseosa para después ampliar nuestra exposición e incluir sólidos, líquidos y soluciones acuosas. Al considerar estos temas, se verá que con frecuencia es necesario expresar las concentraciones relativas de los reactivos y productos presentes en diversas mezclas en equilibrio. En el caso de los gases expresaremos las concentraciones como presiones parciales (en atmósferas).  $\infty$  (Sección 10.6) En el de solutos en disolución, usaremos molaridades. Veamos ahora el estado de equilibrio.

En el equilibrio, la velocidad a la que se forman productos a partir de reactivos es igual a la velocidad a la que se forman reactivos a partir de productos. Algunos de los conceptos expuestos en el capítulo 14 nos ayudarán a ilustrar cómo se alcanza el equilibrio. Imaginemos una reacción simple en fase gaseosa,  $A(g) \longrightarrow B(g)$ , donde tanto esta reacción como su inversa,  $B(g) \longrightarrow A(g)$ , son procesos elementales. Como vimos en la sección 14.6, las velocidades de estas reacciones unimoleculares son



donde  $k_d$  y  $k_i$  son las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, respectivamente. En el caso de sustancias gaseosas se puede emplear la ecuación del gas ideal (Sec. 10.4) para hacer conversiones entre concentración (en molaridad,  $M$ ) y presión (en atm):

$$PV = nRT, \quad \text{por tanto} \quad M = (n/V) = (P/RT)$$

Con respecto a las sustancias A y B, por consiguiente,

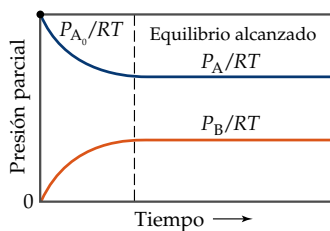
$$[A] = (P_A/RT) \quad \text{y} \quad [B] = (P_B/RT)$$

Y, por tanto, las velocidades de las reacciones directa e inversa se pueden expresar como

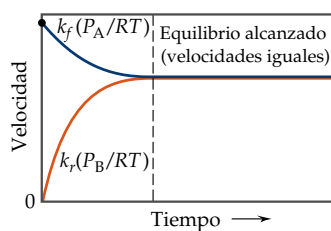
$$\text{Reacción directa: } \text{Velocidad} = k_f \frac{P_A}{RT} \quad [15.3]$$

$$\text{Reacción inversa: } \text{Velocidad} = k_r \frac{P_B}{RT} \quad [15.4]$$

Supóngase ahora que se parte del compuesto A puro en un recipiente cerrado. A medida que A reacciona para formar el compuesto B, la presión parcial de A disminuye al mismo tiempo que la presión parcial de B aumenta [Figura 15.3(a) ▼]. Conforme  $P_A$  disminuye, la velocidad de la reacción directa decae, como se muestra en



(a)



(b)

◀ **Figura 15.3** Establecimiento del equilibrio químico en la reacción  $A \rightleftharpoons B$ . (a) La reacción del compuesto puro A, con presión parcial inicial  $P_{A_0}$ . Al cabo de un tiempo las presiones parciales de A y B ya no cambian. La razón es que (b) las velocidades de la reacción directa,  $k_d(P_A/RT)$ , y de la reacción inversa,  $k_i(P_B/RT)$ , se han igualado.



la figura 15.3(b). De forma análoga, conforme  $P_B$  aumenta, la velocidad de la reacción inversa crece. Con el tiempo la reacción alcanza un punto en el que las velocidades directa e inversa son iguales [Figura 15.3(b)]; los compuestos A y B están en equilibrio. En el equilibrio, por tanto,

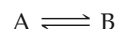
$$k_d \frac{P_A}{RT} = k_i \frac{P_B}{RT}$$

Reorganizando esta ecuación y cancelando los términos  $RT$  se obtiene

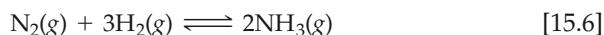
$$\frac{(P_B/RT)}{(P_A/RT)} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{k_d}{k_i} = \text{una constante} \quad [15.5]$$

El cociente de dos constantes como  $k_d$  y  $k_i$  también es una constante. Por tanto, en el equilibrio la razón de las presiones parciales de A y B, es igual a una constante, como se muestra en la ecuación 15.5. (Examinaremos esta constante en la sección 15.2.) Da lo mismo si se parte de A o de B, o incluso de alguna mezcla de ambos. En el equilibrio la razón es igual a un valor específico. Así pues, existe una importante restricción en cuanto a las proporciones de A y B en el equilibrio.

Una vez establecido el equilibrio, las presiones parciales de A y B ya no cambian [Figura 15.3(a)]. El resultado es una *mezcla de equilibrio* de A y B. El hecho de que la composición de la mezcla de equilibrio permanezca constante no significa, sin embargo, que A y B dejen de reaccionar. Por el contrario, el equilibrio es dinámico.  $\rightleftharpoons$  (Sección 11.5) El compuesto A continúa convirtiéndose en el compuesto B, y B en A, pero en el equilibrio ambos procesos ocurren a la misma velocidad, de tal manera que sus cantidades no sufren un cambio *neto*. Se emplea una flecha doble para indicar que la reacción se lleva a cabo tanto en el sentido directo como en el inverso:



Este ejemplo ilustra el hecho de que las reacciones opuestas dan origen, de modo natural, a una situación de equilibrio. A fin de examinar el equilibrio de un sistema químico real, concentraremos nuestra atención en una importantísima reacción química: la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno:



Esta reacción es la base del **proceso Haber** para sintetizar amoníaco.

## 15.2 Constante de equilibrio

El proceso Haber consiste en combinar  $N_2$  y  $H_2$  en un tanque de alta presión a una presión total de varios cientos de atmósferas, en presencia de un catalizador, y a una temperatura de varios cientos de grados Celsius. En estas condiciones los dos gases reaccionan para formar amoníaco, pero no se consumen totalmente ni el  $N_2$  ni el  $H_2$ . Lo que ocurre es que en cierto punto la reacción parece detenerse, con los tres componentes de la mezcla de reacción presentes al mismo tiempo.

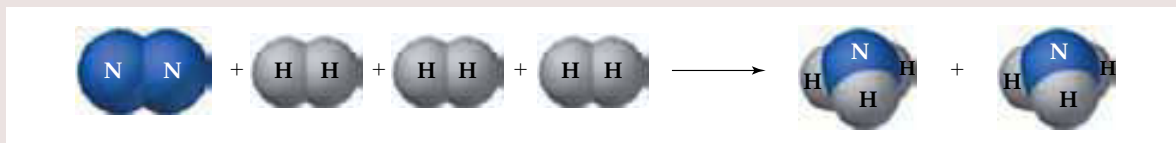
En la figura 15.6(a)  $\blacktriangleright$  se muestra la forma en cómo varían con el tiempo las concentraciones de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$ . La situación es análoga a la que se muestra en la figura 15.3(a). Las cantidades relativas de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  que hay en el equilibrio no dependen de la cantidad de catalizador presente, pero sí de las cantidades relativas de  $H_2$  y  $N_2$  al inicio de la reacción. Además, si en el tanque sólo se pone amoníaco en las mismas condiciones, se forma una mezcla en equilibrio de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$ . En la figura 15.6(b) se muestra la variación de las presiones parciales en función del tiempo en esta situación. En el equilibrio, las presiones parciales relativas de  $H_2$ ,  $N_2$  y  $NH_3$  son las mismas, independientemente de que la mezcla inicial haya sido una relación molar 3:1 de  $H_2$  y  $N_2$ , o bien,  $NH_3$  puro. *La condición de equilibrio se alcanza en uno u otro sentido.*



Ejercicios con el CD-ROM  
Equilibrio químico  
(Chemical Equilibrium)



## La química en acción El proceso Haber



▲ **Figura 15.4** El proceso Haber se utiliza para convertir  $N_2(g)$  y  $H_2(g)$  en  $NH_3(g)$ , un proceso que, pese a ser exotérmico, exige romper el triple enlace fuerte del  $N_2$ .

En la sección 14.7 presentamos un recuadro de “Química y vida” donde se analizó la *fijación de nitrógeno*, esto es, los procesos que convierten  $N_2$  gaseoso en amoníaco que se incorpora después en los organismos vivos. Aprendimos que la enzima nitrogenasa es la encargada de generar casi todo el nitrógeno fijado que es indispensable para el crecimiento de las plantas. Sin embargo, la cantidad de alimento necesaria para nutrir la siempre creciente población humana excede con mucho la que suministran las plantas fijadoras de nitrógeno, por lo que la agricultura humana demanda cantidades considerables de fertilizantes a base de amoníaco aplicables directamente a las tierras de cultivo. Por consiguiente, de todas las reacciones químicas que los seres humanos hemos aprendido a llevar a cabo y a regular para nuestros propios fines, la síntesis de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno atmosférico es una de las más importantes.

En 1912 el químico alemán Fritz Haber (1868–1934) descubrió un proceso para sintetizar amoníaco directamente a partir de nitrógeno e hidrógeno (Figura 15.4 ▲). El proceso se conoce también *proceso Haber-Bosch*, en honor a Karl Bosch, el ingeniero que ideó el equipo para la producción industrial de amoníaco. La ingeniería necesaria para poner en práctica el proceso Haber exige el uso de temperaturas y presiones (aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  y 200 atm) que era difícil alcanzar en aquella época.

El proceso Haber ofrece un ejemplo de interés histórico de las complejas repercusiones de la química en nuestra vida. Al comenzar la Primera Guerra Mundial, en 1914, Alemania dependía de los depósitos de nitrato de Chile para abastecerse de los compuestos nitrogenados que necesitaba para fabricar explosivos. Durante la guerra el bloqueo naval aliado de Sudamérica cortó este suministro. Sin embargo, fijando nitrógeno del aire, Alemania pudo continuar produciendo explosivos. Los expertos han estimado que la Primera Guerra Mundial habría terminado antes de 1918 de no ser por el proceso Haber.

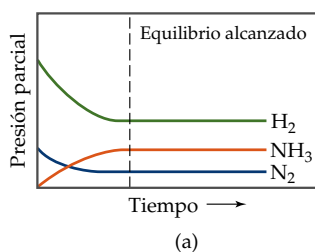
De estos infortunados inicios como factor decisivo en las guerras internacionales, el proceso Haber ha llegado a ser la principal fuente mundial de nitrógeno fijado. El mismo proceso que prolongó la Primera Guerra Mundial ha permitido a los científicos fabricar

fertilizantes que han incrementado el rendimiento de los cultivos y salvado así a millones de personas de la inanición. Cada año se fabrican en Estados Unidos alrededor de 18,000 millones de kilogramos de amoníaco, en su mayor parte por el proceso Haber. El amoníaco se aplica directamente al suelo como fertilizante (Fig. 15.5 ▼). También se convierte en sales de amonio como, por ejemplo, sulfato de amonio,  $(NH_4)_2SO_4$ , o hidrogenofosfato de amonio,  $(NH_4)_2HPO_4$ , las que, a su vez, se emplean como fertilizantes.

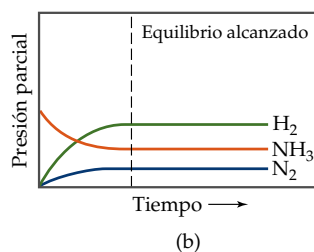
Haber fue un patriota alemán que apoyó con entusiasmo el esfuerzo bélico de su país. Sirvió como jefe del Servicio de Guerra Química de Alemania durante la Primera Guerra Mundial y perfeccionó el uso del cloro como arma tóxica gaseosa. En consecuencia, la decisión de otorgarle el Premio Nobel de Química de 1918 fue motivo de considerable controversia y críticas. La ironía final, sin embargo, llegó en 1933, cuando Haber fue expulsado de Alemania por ser judío.



▲ **Figura 15.5** El amoníaco líquido producido por el proceso Haber se agrega directamente al suelo como fertilizante. El uso agrícola es la aplicación individual más grande del  $NH_3$  que se produce industrialmente.



(a)



(b)

◀ **Figura 15.6** Variación de las presiones parciales al aproximarse al equilibrio de  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . (a) Aproximación al equilibrio a partir de  $H_2$  y  $N_2$  en proporción de 3:1. (b) Aproximación al equilibrio a partir de  $NH_3$ .

Ya hemos visto que cuando la reacción  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$  alcanza el equilibrio, la razón de las presiones parciales de A y B tiene un valor constante (Ecuación 15.5). Una relación semejante gobierna las presiones parciales de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  en el equilibrio. Si se modificaran sistemáticamente las cantidades relativas de los tres gases en la mezcla inicial y luego se analizaran las mezclas gaseosas en el equilibrio, se podría establecer la relación entre las presiones parciales de equilibrio. Los químicos llevaron a cabo estudios de este tipo sobre otros sistemas químicos en el siglo XIX, antes de los trabajos de Haber. En 1864 Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) y Peter Waage (1833–1900) postularon su **ley de acción de masas**, que expresa la relación entre las concentraciones (expresadas como presiones parciales en el caso de gases y como molaridades en el de disoluciones) de los reactivos y productos presentes en el equilibrio en cualquier reacción. Supóngase la siguiente ecuación general de equilibrio:



donde A, B, C y D son las especies químicas participantes, y  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son sus coeficientes en la ecuación química balanceada. Según la ley de acción de masas, la siguiente ecuación expresa la condición de equilibrio cuando todos los reactivos y productos están en fase gaseosa:

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad [15.8]$$

Cuando todos los reactivos y productos están en disolución, la condición de equilibrio se expresa mediante una ecuación del mismo tipo, con la diferencia de que las concentraciones se dan en molaridad.

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad [15.9]$$

Esta relación se conoce como la **expresión de la constante de equilibrio** (o simplemente la expresión de equilibrio) de la reacción. La constante  $K_{eq}$ , llamada **constante de equilibrio**, es el valor numérico que se obtiene al sustituir presiones parciales o concentraciones molares reales de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio.

En general, el numerador de la expresión de la constante de equilibrio es el producto de las concentraciones (expresadas como presiones parciales en el caso de especies gaseosas y como molaridades en el de especies acuosas) de todas las sustancias del lado de los productos de la ecuación de equilibrio, cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación química balanceada. El denominador se deduce de forma análoga del lado de los reactivos de la ecuación de equilibrio. En el caso de la reacción  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ , la expresión de equilibrio es  $K_{eq} = P_B/P_A$ , de conformidad con la ecuación 15.5. Con respecto al proceso Haber (Ecuación 15.6), la expresión de la constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3}$$

Adviértase que, si se conoce la ecuación química balanceada de un equilibrio, se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio aun sin conocer el mecanismo de reacción. *La expresión de la constante de equilibrio depende únicamente de la estequiometría de la reacción, no de su mecanismo.*

El valor de la constante de equilibrio a cualquier temperatura dada no depende de las cantidades iniciales de reactivos y productos. Tampoco importa si están presentes otras sustancias, en tanto éstas no reaccionen con un reactivo o producto. El valor de la constante de equilibrio varía sólo con la temperatura.

A fin de ilustrar cómo se descubrió empíricamente la ley de acción de masas, considérese el equilibrio en fase gaseosa entre el tetróxido de dinitrógeno y el dióxido de nitrógeno:



TABLA 15.1 Presiones parciales iniciales y de equilibrio ( $P$ ) de  $N_2O_4$  y  $NO_2$  a  $100^\circ C$ 

Experimento	Presión parcial inicial de $N_2O_4$ (atm)	Presión parcial inicial de $NO_2$ (atm)	Presión parcial de equilibrio de $N_2O_4$ (atm)	Presión parcial de equilibrio de $NO_2$ (atm)	$K_{eq}$
1	0.0	0.612	0.0429	0.526	6.45
2	0.0	0.919	0.0857	0.744	6.46
3	0.0	1.22	0.138	0.944	6.46
4	0.612	0.0	0.138	0.944	6.46

La figura 15.2 muestra cómo se alcanza este equilibrio a partir de  $N_2O_4$  puro. Dado que el  $NO_2$  es un gas de color pardo oscuro y el  $N_2O_4$  es incoloro, se puede determinar la cantidad de  $NO_2$  presente en la mezcla midiendo la intensidad del color pardo de la mezcla gaseosa.

La expresión de equilibrio de la ecuación 15.10 es


$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \quad [15.11]$$

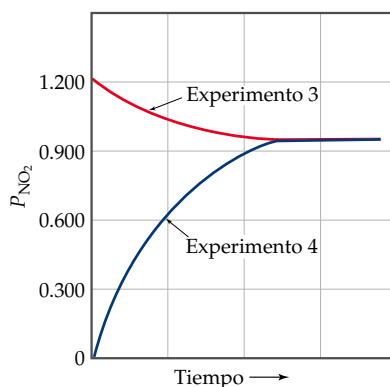
¿Cómo determinar el valor numérico de  $K_{eq}$  y verificar que es constante cualesquiera que sean las cantidades iniciales de  $NO_2$  y  $N_2O_4$ ? Se podrían realizar experimentos partiendo de varios tubos cerrados que contengan diferentes presiones parciales de  $NO_2$  y  $N_2O_4$ , como se resume en la tabla 15.1 ▲. Los tubos se mantienen a  $100^\circ C$  hasta que no se observan más cambios en el color del gas. Después, se analizan las mezclas y se determinan las presiones parciales de equilibrio de  $NO_2$  y  $N_2O_4$ , como se muestra en la tabla 15.1.

Para evaluar la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , se insertan las presiones parciales de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio (Ecuación 15.11). Por ejemplo, con base en el primer conjunto de datos,  $P_{NO_2} = 0.526$  atm y  $P_{N_2O_4} = 0.0429$  atm:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(0.526)^2}{0.0429} = 6.45$$

Los valores de  $K_{eq}$  de las otras muestras se calcularon por el mismo procedimiento, como se indica en la tabla 15.1. Adviértase que el valor de  $K_{eq}$  es constante ( $K_{eq} = 6.46$ , dentro de los límites de error experimental), pese a que las presiones parciales iniciales varían. Asimismo, los resultados del experimento 4 muestran que se puede alcanzar el equilibrio partiendo de  $N_2O_4$ , al igual que de  $NO_2$ . Es decir, la aproximación al equilibrio puede ser en uno u otro sentido. La figura 15.7 ▼ muestra cómo los experimentos 3 y 4 dan por resultado la misma mezcla de equilibrio no obstante que uno se inicia con 1.22 atm de  $NO_2$ , y el otro, con 0.612 atm de  $N_2O_4$ .

 Ejercicios con el CD-ROM  
Constante de equilibrio  
(Equilibrium Constant)



▼ **Figura 15.7** Como se observa en la tabla 15.1, se produce la misma mezcla de equilibrio a partir ya sea de 1.22 atm de  $NO_2$  (experimento 3) o de 0.612 atm de  $N_2O_4$  (experimento 4).

**EJERCICIO TIPO 15.1**

Escriba la expresión de equilibrio de  $K_{eq}$  que corresponde a las reacciones siguientes:

- (a)  $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$   
 (b)  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$   
 (c)  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$

**Solución**

**Análisis:** Se dan tres ecuaciones y se pide escribir una expresión de constante de equilibrio de cada una.

**Estrategia:** Con base en la ley de acción de masas, se escribe cada expresión como cociente. El cociente consiste en el producto de los términos de concentración de los productos, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación química balanceada, dividido entre el producto de los términos de concentración de los reactivos, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico.

**Resolución:** (a) En el caso de una reacción en fase gaseosa, se utilizan las presiones parciales de productos y reactivos como términos de concentración:

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{O}_2})^3}{(P_{\text{O}_3})^2}$$

(b) De forma análoga, se tiene que

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NOCl}})^2}{(P_{\text{NO}})^2 P_{\text{Cl}_2}}$$

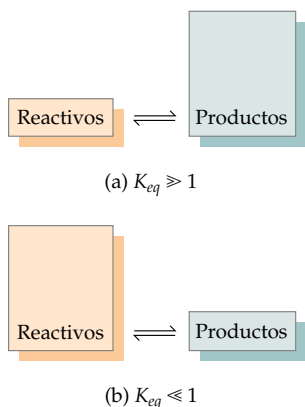
(c) En el caso de una reacción acuosa, se toman las concentraciones molares de productos y reactivos como términos de concentración:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la expresión de la constante de equilibrio de (a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ , (b)  $\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{Br}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(\text{ac})$ .

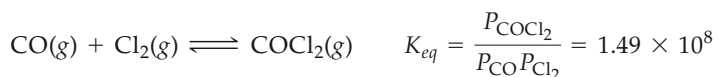
**Respuestas:** (a)  $K_{eq} = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}$ ; (b)  $K_{eq} = \frac{[\text{CdBr}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-]^4}$



▲ **Figura 15.8** La expresión de equilibrio tiene los productos en el numerador y los reactivos en el denominador. (a) Cuando  $K_{eq} \geq 1$ , hay más productos que reactivos en el equilibrio, y se dice que el equilibrio está desplazado a la derecha. (b) Cuando  $K_{eq} \leq 1$ , hay más reactivos que productos en el equilibrio, y se dice que el equilibrio está desplazado a la izquierda.

**Magnitud de las constantes de equilibrio**

Las constantes de equilibrio pueden ser muy grandes o muy pequeñas. La magnitud de la constante proporciona importante información acerca de la composición de una mezcla de equilibrio. Por ejemplo, considérese la reacción entre monóxido de carbono y cloro gaseosos a  $100^\circ\text{C}$  que produce fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ), un gas tóxico que se utiliza en la fabricación de ciertos polímeros e insecticidas.



Para que la constante de equilibrio sea tan grande, el numerador de la expresión de la constante de equilibrio debe ser mucho mayor que el denominador. Por tanto, la concentración de equilibrio de  $\text{COCl}_2$  debe ser mucho más grande que la de  $\text{CO}$  o  $\text{Cl}_2$ ; una mezcla en equilibrio de los tres gases que principalmente es  $\text{COCl}_2$  puro. Se dice que el equilibrio está *desplazado a la derecha* (es decir, hacia el lado de los productos). De modo análogo, una constante de equilibrio muy pequeña indica que la mezcla de equilibrio contiene principalmente reactivos, en cuyo caso se dice que el equilibrio está *desplazado a la izquierda*. En general,

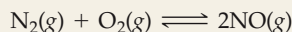
$K_{eq} \gg 1$ : El equilibrio está desplazado a la derecha; predominan los productos.

$K_{eq} \ll 1$ : El equilibrio está desplazado a la izquierda; predominan los reactivos.

Estas situaciones se resumen en la figura 15.8 ◀.

**EJERCICIO TIPO 15.2**

La reacción entre  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  que forma  $\text{NO}$  podría considerarse como un medio para “fijar” nitrógeno.



El valor de la constante de equilibrio de esta reacción a  $25^\circ\text{C}$  es  $K_{eq} = 1 \times 10^{-30}$ . Describa la factibilidad de usar esta reacción para fijar nitrógeno.

**Solución**

**Análisis:** Se pide comentar sobre la utilidad de una reacción con base en la magnitud de su constante de equilibrio.

**Estrategia:** Se pondera la magnitud de la constante de equilibrio para saber si es factible utilizar esta reacción para producir la especie deseada.

**Resolución:** Por ser tan pequeña  $K_{eq}$ , se formará muy poco  $\text{NO}$  a  $25^\circ\text{C}$ . El equilibrio está desplazado a la izquierda, en favor de los reactivos. En consecuencia, esta reacción es una opción muy pobre para fijar nitrógeno, al menos a  $25^\circ\text{C}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La constante de equilibrio para la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  varía con la temperatura como sigue:  $K_{eq} = 794$  a  $298\text{ K}$ ;  $K_{eq} = 54$  a  $700\text{ K}$ . ¿Se favorece más la formación de  $\text{HI}$  a una temperatura más alta, o a una más baja?

**Respuesta:** Se favorece a la temperatura más baja, porque  $K_{eq}$  es más grande.

**Sentido de la ecuación química y  $K_{eq}$** 

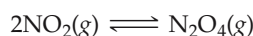
Debido a que la aproximación a un equilibrio puede ser desde uno u otro extremo, el sentido en el que se escribe la ecuación química de un equilibrio es arbitrario. Por ejemplo, hemos visto que el equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--NO}_2$  se representa como



Con respecto a esta ecuación se puede escribir

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 6.46 \quad (\text{a } 100^\circ\text{C}) \quad [15.12]$$

De igual manera se podría considerar este equilibrio en términos de la reacción inversa:



En tal caso la expresión de equilibrio sería

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} = 0.155 \quad (\text{a } 100^\circ\text{C}) \quad [15.13]$$

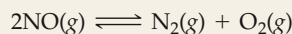
La ecuación 15.13 es simplemente el recíproco de la ecuación 15.12. *La expresión de la constante de equilibrio de una reacción escrita en un sentido es el recíproco de la que corresponde a la reacción escrita en el sentido inverso.* En consecuencia, el valor numérico de la constante de equilibrio escrita en un sentido es el recíproco del correspondiente a la reacción inversa. Ambas expresiones son igualmente válidas, pero no tendría sentido decir que la constante de equilibrio del equilibrio entre  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  es de 6.46 o 0.155 sin indicar cómo se escribe el equilibrio de la reacción y sin especificar además la temperatura.



Ejercicios con el CD-ROM  
 $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$   
 $(\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4)$

**EJERCICIO TIPO 15.3**

(a) Escriba la expresión de la  $K_{eq}$  de la reacción siguiente:



(b) Usando la información del EJERCICIO TIPO 15.2, determine el valor de esta constante de equilibrio a 25°C.

**Solución**

**Análisis:** Se pide escribir una expresión de constante de equilibrio y determinar el valor de la constante de equilibrio de un equilibrio gaseoso.

**Estrategia:** Como en el caso anterior, se escribe la constante de equilibrio como un cociente de productos sobre reactivos, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada. El valor de la constante de equilibrio se determina relacionando la expresión de la constante de equilibrio que se escribió para esta ecuación con la expresión de la constante de equilibrio del EJERCICIO TIPO 15.2.

**Resolución:** (a) Escribiendo los productos sobre los reactivos se tiene

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}}{(P_{\text{NO}})^2}$$

(b) La reacción es simplemente la inversa de la que se cita en el EJERCICIO TIPO 15.2. Por consiguiente, tanto la expresión de la constante de equilibrio como el valor numérico de la constante de equilibrio son los recíprocos de los correspondientes a la expresión de la constante de equilibrio del EJERCICIO TIPO 15.2.

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}}{(P_{\text{NO}})^2} = \frac{1}{1 \times 10^{-30}} = 1 \times 10^{30}$$

Como quiera que se exprese el equilibrio entre NO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, a 25°C está desplazado hacia el lado que favorece la formación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

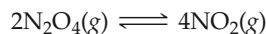
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

En la formación de NH<sub>3</sub> a partir de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>,  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ ,  $K_{eq} = 4.34 \times 10^{-3}$  a 300°C. ¿Cuál es el valor de la  $K_{eq}$  de la reacción inversa?

**Respuesta:**  $2.30 \times 10^2$

**Otras formas de manipular ecuaciones químicas y valores de  $K_{eq}$** 

Así como los valores de las  $K_{eq}$  de reacciones directas e inversas son recíprocos uno de otro, las constantes de equilibrio de reacciones relacionadas de otras maneras también guardan relación entre sí. Por ejemplo, si se multiplicara el equilibrio original de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NO<sub>2</sub> por 2 se tendría

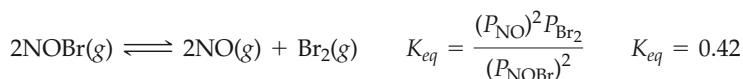


La expresión de la constante de equilibrio de esta ecuación es

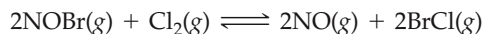
$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^4}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})^2}$$

que es simplemente la expresión de la constante de equilibrio de la ecuación original, dada en la ecuación 15.11, al cuadrado. Puesto que la nueva expresión de la constante de equilibrio es igual a la expresión original al cuadrado, la nueva constante de equilibrio es igual a la constante original al cuadrado; en este caso:  $6.46^2 = 41.7$  (a 100°C).

En ocasiones, como en los problemas que utilizan la ley de Hess (Sección 5.6), es necesario emplear ecuaciones compuestas de dos o más pasos. La ecuación neta se obtiene sumando las ecuaciones individuales y cancelando los términos idénticos. Considérense las dos reacciones siguientes, sus expresiones de la constante de equilibrio y sus constantes de equilibrio a 100°C:



La suma de estas dos ecuaciones es



y la expresión de la constante de equilibrio de la ecuación neta es

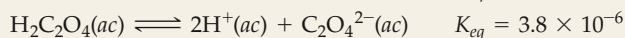
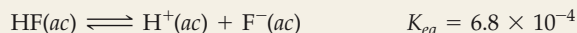
$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{BrCl}})^2}{(P_{\text{NOBr}})^2 P_{\text{Cl}_2}}$$

Esta expresión de constante de equilibrio es el producto de las expresiones correspondientes a los pasos individuales. Debido a que la expresión de la constante de equilibrio de la ecuación neta es el producto de dos expresiones, su constante de equilibrio es el producto de las dos constantes de equilibrio individuales:  $0.42 \times 7.2 = 3.0$ . En resumen:

1. La constante de equilibrio de una reacción en el sentido inverso es el inverso de la constante de equilibrio de la reacción en el sentido directo.
2. La constante de equilibrio de una reacción que ha sido multiplicada por un número es la constante de equilibrio elevada a una potencia igual a ese número.
3. La constante de equilibrio para una reacción neta compuesta de dos o más pasos es el producto de las constantes de equilibrio de los pasos individuales.

#### EJERCICIO TIPO 15.4

Dada la información siguiente,



Determine el valor de la constante de equilibrio de la reacción siguiente:



#### Solución

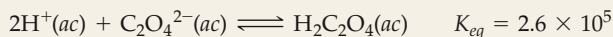
**Análisis:** Se dan dos ecuaciones en equilibrio y las constantes de equilibrio correspondientes, y se pide determinar la constante de equilibrio de una tercera ecuación relacionada con las dos primeras.

**Estrategia:** No se pueden sumar simplemente las primeras dos ecuaciones para obtener la tercera. Es necesario, en cambio, decidir cómo se han de manipular las ecuaciones a fin de obtener los pasos cuya suma dará la ecuación deseada.

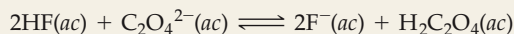
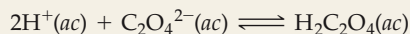
**Resolución:** Si se multiplica la primera ecuación por 2 y se efectúa el cambio correspondiente en su constante de equilibrio (elevarla a la potencia 2), se obtiene



Invirtiendo la segunda ecuación y, una vez más, efectuando el cambio correspondiente en su constante de equilibrio (tomar el recíproco) se obtiene



Ahora se tienen dos ecuaciones cuya suma da la ecuación neta, y se pueden multiplicar los valores individuales de  $K_{eq}$  para obtener la constante de equilibrio deseada.



$$K_{eq} = (4.6 \times 10^{-7})(2.6 \times 10^5) = 0.12$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se tiene la información siguiente a 700 K: en la reacción  $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ ,  $K_{eq} = 54.0$ , y en la reacción  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ ,  $K_{eq} = 1.04 \times 10^{-4}$ . Determine el valor de la constante de equilibrio de la reacción  $2\text{NH}_3(g) + 3\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 6\text{HI}(g) + \text{N}_2(g)$  a 700 K.

**Respuesta:**  $1.51 \times 10^9$



### Unidades de las constantes de equilibrio

Es probable que se haya advertido que ninguno de los valores de  $K_{eq}$  tiene unidades asociadas, no obstante que las presiones y concentraciones que forman parte de las expresiones de equilibrio tienen unidades de atmósferas y moles por litro, respectivamente. Esto se debe a que los valores que se introducen en la expresión de equilibrio son en efecto *proporciones* de presión respecto a una presión de referencia,  $P_{ref}$ , o concentración molar respecto a una concentración de referencia,  $M_{ref}$ . La presión de referencia, en el caso de presiones parciales expresadas en atmósferas, es 1 atm. La concentración de referencia, cuando se trata de concentraciones expresadas en molaridad, es 1 M. Por ejemplo, considérese el equilibrio  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ . La expresión de la constante de equilibrio de esta ecuación está dada en la ecuación 15.11. Si simplemente se sustituyesen presiones parciales en la expresión, se obtendría un valor de  $K_{eq}$  con unidades de atm. Al dividir antes cada presión parcial entre la presión de referencia (1 atm), se eliminan las unidades de atmósferas y se obtiene una constante de equilibrio adimensional.

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2}/P_{ref})^2}{(P_{N_2O_4}/P_{ref})} \quad [15.14]$$

Lo mismo es aplicable a los equilibrios acuosos. La simple sustitución de concentraciones molares en la expresión de la constante de equilibrio de la formación de  $Ag(NH_3)_2^+(ac)$  a partir de  $Ag^+(ac)$  y  $NH_3(ac)$  (Ejercicio de muestra 15.1) daría una constante de equilibrio con unidades de  $M^{-2}$ . En cambio, si antes se divide cada concentración entre 1 M, las unidades se eliminan y se obtiene la constante de equilibrio adimensional deseada. Debido a que cada cantidad que interviene en la expresión de la constante de equilibrio se hace adimensional dividiéndola entre una cantidad de referencia, es posible emplear presiones parciales y concentraciones molares en una misma expresión, si ello es apropiado, como veremos en la sección 15.3. En el resto del texto no se mostrará explícitamente la división entre la presión o concentración de referencia porque no modifica el valor numérico del resultado.

## 15.3 Equilibrios heterogéneos

En muchos equilibrios, como el sistema de hidrógeno, nitrógeno y amoníaco, participan sustancias que están todas en una misma fase. Estos equilibrios se describen como **equilibrios homogéneos**. En otros casos las sustancias en equilibrio están en otras fases, lo que da origen a **equilibrios heterogéneos**. Considérese, por ejemplo, la disolución de cloruro de plomo(II) ( $PbCl_2$ ).



Este sistema consiste en un sólido en equilibrio con dos especies acuosas. Si se escribe la expresión de la constante de equilibrio de este proceso de la forma habitual, se obtiene

$$K_{eq} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{[PbCl_2]} \quad [15.16]$$

Este ejemplo plantea un problema que no hemos encontrado antes: ¿cómo expresar la concentración de una sustancia sólida? Aunque es posible expresar la concentración de un sólido en términos de moles por unidad de volumen, resulta innecesario hacerlo cuando se trata de escribir expresiones de constantes de equilibrio. En la sección anterior vimos que lo que en efecto se sustituye en una expresión de equilibrio es una proporción de concentración (o de presión parcial) respecto a un valor de referencia. Lo mismo es aplicable a las sustancias puras, ya sean sólidas o líquidas, y la concentración de referencia es simplemente la de la sustancia pura misma. Por tanto, la división entre la concentración de referencia de cualquier sólido o líquido puro da simplemente 1; por esta razón, no es necesario que los sólidos o líquidos

aparezcan en la expresión de la constante de equilibrio. Así pues, *si en un equilibrio heterogéneo participa un sólido o líquido puro, su concentración no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción.* Cuando el disolvente participa en el equilibrio, su concentración también se excluye de la expresión de la constante de equilibrio, siempre y cuando las concentraciones de reactivos y productos sean pequeñas, en cuyo caso el disolvente es prácticamente una sustancia pura. En cambio, las presiones parciales de los gases y las concentraciones molares de las sustancias en disolución sí se incluyen en la constante de equilibrio porque estas cantidades pueden variar. En resumen:

1. Las presiones parciales de los gases se sustituyen en la expresión de la constante de equilibrio.
2. Las concentraciones molares de las especies disueltas se sustituyen en la expresión de la constante de equilibrio.
3. Los sólidos puros, los líquidos puros y los disolventes no se incluyen en la expresión de la constante de equilibrio.

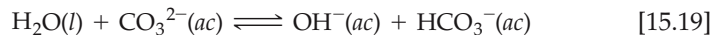
Aplicando esta guía a la descomposición del carbonato de calcio,



se obtiene la siguiente expresión de la constante de equilibrio:

$$K_{eq} = P_{\text{CO}_2} \quad [15.18]$$

La ecuación 15.18 nos dice que, a una temperatura dada, un equilibrio entre  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$  siempre generará la misma presión parcial de  $\text{CO}_2$  en tanto los tres componentes estén presentes. Como se muestra en la figura 15.9 ►, se tendría la misma presión de  $\text{CO}_2$  cualesquiera que fuesen las cantidades relativas de  $\text{CaO}$  y  $\text{CaCO}_3$ . *Adviértase que, aunque no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, los sólidos y líquidos puros que participan en la reacción deben estar presentes en el equilibrio.* Aplicando la guía a un equilibrio en el que el agua interviene como disolvente,



se obtiene la siguiente expresión de la constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad [15.20]$$

### EJERCICIO TIPO 15.5

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones siguientes:

- (a)  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (b)  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- (c)  $\text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

#### Solución

**Análisis:** Se dan tres ecuaciones químicas, todas de equilibrios heterogéneos, y se pide escribir las correspondientes expresiones de las constantes de equilibrio.

**Estrategia:** Se aplica la ley de acción de masas, recordando omitir los sólidos y líquidos puros y los disolventes de las expresiones.

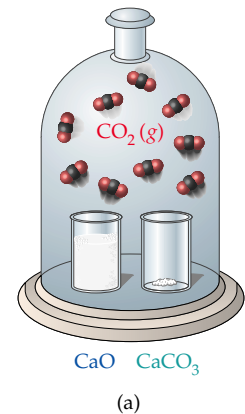
**Resolución:** (a) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2}}$$

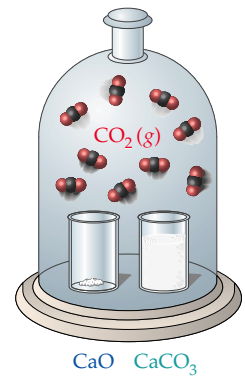
Debido a que el  $\text{H}_2\text{O}$  aparece en la reacción como líquido puro, su concentración no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

(b) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{CO}_2})^2}{(P_{\text{CO}})^2}$$



(a)



(b)

► **Figura 15.9** La descomposición de  $\text{CaCO}_3$  es un equilibrio heterogéneo. A una misma temperatura la presión de equilibrio de  $\text{CO}_2$  es la misma en las dos campanas, pese a que las cantidades relativas de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  puros difieren considerablemente.

Dado que el  $\text{SnO}_2$  y el  $\text{Sn}$  son sólidos puros, sus concentraciones no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.

(c) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

Como el  $\text{Sn}$  es un sólido puro, su concentración no aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Adviértase que en la misma expresión aparecen tanto molaridades como presiones parciales.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones (a)  $3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g)$ , y (b)  $\text{Cr}(s) + 3\text{Ag}^+(ac) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(ac) + 3\text{Ag}(s)$ .

**Respuestas:** (a)  $K_{eq} = (P_{\text{H}_2})^4 / (P_{\text{H}_2\text{O}})^4$ ; (b)  $K_{eq} = [\text{Cr}^{3+}] / [\text{Ag}^+]^3$

#### EJERCICIO TIPO 15.6

Cada una de las mezclas siguientes se coloca en un recipiente cerrado y se deja en reposo. ¿Cuáles de ellas son capaces de alcanzar el equilibrio expresado por la ecuación 15.17? (a)  $\text{CaCO}_3$  puro; (b)  $\text{CaO}$  y una presión de  $\text{CO}_2$  mayor que el valor de  $K_{eq}$ ; (c) un poco de  $\text{CaCO}_3$  y una presión de  $\text{CO}_2$  mayor que el valor de  $K_{eq}$ ; (d)  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$ .

#### Solución

**Análisis:** Se pregunta cuál de varias combinaciones de especies es capaz de establecer un equilibrio entre el carbonato de calcio y sus productos de descomposición, óxido de calcio y dióxido de carbono:  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ .

**Estrategia:** Para que se alcance el equilibrio, debe ser posible que ocurran los procesos tanto directo como inverso. Para que se lleve a cabo el proceso directo debe haber algo de carbonato de calcio presente. Para que ocurra el proceso inverso, debe haber tanto óxido de calcio como dióxido de carbono. En ambos casos, los compuestos necesarios pueden estar presentes desde un principio, o bien formarse por reacción de las otras especies.

**Resolución:** Se puede establecer un equilibrio en todos los casos excepto (c), en tanto haya cantidades suficientes de sólidos. En (a) el  $\text{CaCO}_3$  simplemente se descompone y forma  $\text{CaO}(s)$  y  $\text{CO}_2(g)$  hasta que se alcanza la presión de equilibrio de  $\text{CO}_2$ . Debe haber, sin embargo, suficiente  $\text{CaCO}_3$  para que la presión de  $\text{CO}_2$  alcance el equilibrio. En (b) el  $\text{CO}_2$  se combina con el  $\text{CaO}$  presente hasta que su presión disminuye al valor de equilibrio. En (c) no hay  $\text{CaO}$ , así que no es posible alcanzar el equilibrio porque no hay forma de que la presión de  $\text{CO}_2$  disminuya hasta su valor de equilibrio (para lo cual parte del  $\text{CO}_2$  tendría que reaccionar con  $\text{CaO}$ ). En (d) la situación es en esencia la misma que en (a): el  $\text{CaCO}_3$  se descompone hasta que se alcanza el equilibrio. La presencia inicial de  $\text{CaO}$  no influye en el resultado.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuál de las sustancias siguientes — $\text{H}_2(g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ,  $\text{O}_2(g)$ —, agregadas a  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  en un recipiente cerrado, permitirá que se establezca el equilibrio de la reacción  $3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g)$ ?

**Respuesta:** sólo  $\text{H}_2(g)$

## 15.4 Cálculo de constantes de equilibrio

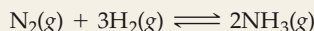
Una de las primeras tareas a las que se enfrentó Haber al abordar el problema de la síntesis de amoníaco fue determinar la magnitud de la constante de equilibrio para la síntesis de amoníaco a diversas temperaturas. Si el valor de la  $K_{eq}$  de la ecuación 15.6 era muy pequeño, la cantidad de  $\text{NH}_3$  en una mezcla de equilibrio sería pequeña en comparación con las cantidades de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . Es decir, si el equilibrio está demasiado desplazado a la izquierda, sería imposible idear una síntesis de amoníaco satisfactoria.

En consecuencia, Haber y sus colaboradores evaluaron las constantes de equilibrio de esta reacción a diversas temperaturas. El método que emplearon es análogo al que se describió para construir la tabla 15.1: partieron de varias mezclas de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$ , permitieron que las mezclas alcanzasen el equilibrio a una temperatura

específica, y midieron las concentraciones de los tres gases en el equilibrio. Dado que se conocían las presiones parciales de todos los productos y reactivos, la constante de equilibrio se podía calcular directamente a partir de la expresión de la constante de equilibrio.

### EJERCICIO TIPO 15.7

Se permite que una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en un recipiente de reacción alcance el equilibrio a 472°C. Se analiza la mezcla de gases en equilibrio y se encuentra que contiene 7.38 atm de H<sub>2</sub>, 2.46 atm de N<sub>2</sub> y 0.166 atm de NH<sub>3</sub>. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de



#### Solución

**Análisis:** Se da una ecuación balanceada y las presiones parciales de equilibrio, y se pide calcular el valor de la constante de equilibrio.

**Estrategia:** Usando la ecuación balanceada se escribe la expresión de la constante de equilibrio. A continuación, se sustituyen las presiones parciales de equilibrio en la expresión y se calcula  $K_{eq}$ .

**Resolución:**

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(0.166)^2}{(2.46)(7.38)^3} = 2.79 \times 10^{-5}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se encuentra que una disolución acuosa de ácido acético contiene las siguientes concentraciones al equilibrio a 25°C:  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 1.65 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 5.44 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; y  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 5.44 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Calcule la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de la disociación de ácido acético a 25°C.  $\infty$  (Sección 4.3)

**Respuesta:**  $1.79 \times 10^{-5}$

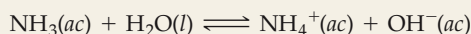
En muchos casos no se conocen las concentraciones de equilibrio de todas las especies químicas de un equilibrio. No obstante, si se conoce la concentración de equilibrio de al menos una especie, por lo general, la estequiometría de la reacción permite deducir las concentraciones de equilibrio de las demás especies de la ecuación química. Para ello se utilizará el procedimiento que sigue:

1. En una tabla escriba las concentraciones iniciales y de equilibrio conocidas de todas las especies de la expresión de la constante de equilibrio.
2. En el caso de las especies de las que se conocen las concentraciones tanto inicial como de equilibrio, calcule el cambio de concentración que ocurre cuando el sistema alcanza el equilibrio.
3. Use la estequiometría de la reacción (esto es, los coeficientes de la ecuación química balanceada) para calcular los cambios de concentración de todas las demás especies del equilibrio.
4. Con base en las concentraciones iniciales y cambios de concentración, calcule las concentraciones de equilibrio. Con éstas se evalúa la constante de equilibrio.

Este procedimiento se ilustra en el EJERCICIO TIPO 15.8

### EJERCICIO TIPO 15.8

Se disuelve suficiente amoníaco en 5.00 litros de agua a 25°C para preparar una disolución de amoníaco 0.0124 M. Después, se permite que la disolución alcance el equilibrio. El análisis de la mezcla de equilibrio muestra que la concentración de OH<sup>-</sup> es  $4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Calcule la  $K_{eq}$  a 25°C de la reacción



#### Solución

**Análisis:** Se da una concentración inicial de amoníaco y una concentración de equilibrio de uno de sus productos de disociación, y se pide determinar el valor de la constante de equilibrio para la disociación de amoníaco en agua.

**Estrategia:** Se construye una tabla para hallar las concentraciones de equilibrio de todas las especies; con estos datos se calcula la constante de equilibrio.

**Resolución:** Primero se escriben en la tabla las concentraciones iniciales y de equilibrio conocidas de todas las especies de la expresión de la constante de equilibrio. Además, se deja espacio en la tabla para anotar los cambios de concentración. Como se muestra, es conveniente poner la ecuación química como encabezado de la tabla. Adviértase que no hay entradas en la columna que está abajo del agua, porque ésta es un disolvente y no aparece en la expresión de la constante de equilibrio:

$$\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$$

Inicial	0.0124 M		0 M	0 M
Cambio				
Equilibrio				$4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$

En segundo lugar se calcula el cambio de concentración de  $\text{OH}^-$ , usando los valores inicial y de equilibrio. El cambio es la diferencia entre los valores de equilibrio e inicial:  $4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

En tercer término se calculan los cambios de las otras especies con base en la estequiometría de la reacción. La ecuación química balanceada indica que, por cada mol de  $\text{OH}^-$  que se forma, se debe consumir 1 mol de  $\text{NH}_3$ . Por tanto, la cantidad de  $\text{NH}_3$  consumido es también  $4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ . El mismo razonamiento nos da la cantidad de  $\text{NH}_4^+$  producido, que es igualmente  $4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

En cuarto lugar se calculan las concentraciones de equilibrio usando las concentraciones iniciales y los cambios. La concentración al equilibrio de  $\text{NH}_3$  es la concentración inicial menos la que se ha consumido:

$$[\text{NH}_3] = 0.0124 \text{ M} - 4.64 \times 10^{-4} \text{ M} = 0.01194 \text{ M} \text{ (con una cifra significativa adicional)}$$

De forma análoga, la concentración de equilibrio de  $\text{NH}_4^+$  es

$$[\text{NH}_4^+] = 0 \text{ M} + 4.64 \times 10^{-4} \text{ M} = 4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La tabla completa se ve ahora como sigue:

$$\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$$

Inicial	0.0124 M		0 M	0 M
Cambio	$-4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$		$+4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$	$+4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$
Equilibrio	0.0119 M		$4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$	$4.64 \times 10^{-4} \text{ M}$

Por último, ahora que ya se conoce la concentración de equilibrio de cada reactivo y producto, se puede calcular la constante de equilibrio con base en la expresión de la constante de equilibrio.

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4.64 \times 10^{-4})^2}{(0.0119)} = 1.81 \times 10^{-5}$$

**Comentario:** El mismo método es aplicable a problemas de equilibrios gaseosos. Simplemente se usan presiones parciales como entradas de tabla en lugar de concentraciones molares.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El trióxido de azufre se descompone en un recipiente cerrado:  $2\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$ . El recipiente se carga inicialmente, a 1000 K, con  $\text{SO}_3(g)$  a una presión parcial de 0.500 atm. En el equilibrio la presión parcial de  $\text{SO}_3$  es de 0.200 atm. Calcule el valor de  $K_{eq}$  a 1000 K.

**Respuesta:** 0.338

## 15.5 Aplicaciones de las constantes de equilibrio

Hemos visto que la magnitud de  $K_{eq}$  indica hasta qué punto se lleva a cabo una reacción. Si  $K_{eq}$  es muy grande, la reacción tiende a avanzar mucho hacia la derecha; si  $K_{eq}$  es muy pequeña (es decir, mucho menor que 1), la mezcla de equilibrio contendrá principalmente reactivos. La constante de equilibrio también permite (1) predecir la dirección en el que se llevará a cabo una reacción hasta alcanzar el equilibrio y (2) calcular las concentraciones de reactivos y productos cuando se ha establecido el equilibrio.



#### Ejercicios con el CD-ROM

Cómo usar una tabla de equilibrio I; cómo usar una tabla de equilibrio II (Using an Equilibrium Table I, Using an Equilibrium Table II)

### Predicción del sentido de la reacción

Supóngase que se introduce una mezcla de 2.00 mol de  $\text{H}_2$ , 1.00 mol de  $\text{N}_2$  y 2.00 mol de  $\text{NH}_3$  en un recipiente de 1.00 L a  $472^\circ\text{C}$ . ¿Reaccionarán el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  para formar más  $\text{NH}_3$ ? En este caso primero se debe calcular la presión parcial inicial de cada especie, con base en la ecuación del gas ideal.

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = \frac{(2.00 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(745 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 122 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{V} = \frac{(1.00 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(745 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 61.2 \text{ atm}$$

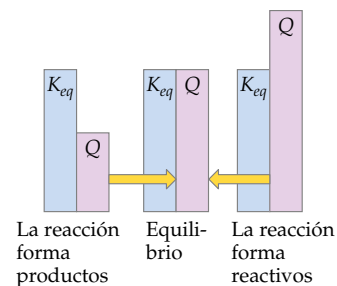
$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}RT}{V} = \frac{(2.00 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(745 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 122 \text{ atm}$$

Si se incluyen las presiones parciales iniciales de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene

$$\frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(122)^2}{(61.2)(122)^3} = 1.34 \times 10^{-4}$$

De acuerdo con el EJERCICIO TIPO 15.7,  $K_{eq} = 2.79 \times 10^{-5}$  a esta temperatura. Por tanto, el cociente  $P_{\text{NH}_3}^2/P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3$  deberá disminuir de  $1.34 \times 10^{-4}$  a  $2.79 \times 10^{-5}$  para que el sistema alcance el equilibrio. Este cambio sólo puede ocurrir si la presión parcial de  $\text{NH}_3$  disminuye y las de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  aumentan. Por tanto, la reacción avanza hacia el equilibrio por formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{NH}_3$ ; es decir, la reacción avanza de derecha a izquierda.

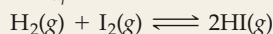
Cuando se sustituyen presiones parciales o concentraciones de reactivos y productos en una expresión de constante de equilibrio, el resultado se conoce como el **cociente de reacción** y se representa con la letra  $Q$ . *El cociente de reacción será igual a la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , sólo si el sistema está en equilibrio:  $Q = K_{eq}$  sólo en el equilibrio.* Hemos visto que cuando  $Q > K_{eq}$ , las sustancias del lado derecho de la ecuación química reaccionan para formar sustancias del izquierdo; la reacción se desplaza de derecha a izquierda al aproximarse al equilibrio. A la inversa, si  $Q < K_{eq}$ , la reacción alcanzará el equilibrio formando más productos; se desplaza de izquierda a derecha. Estas relaciones se resumen en la figura 15.10 ▶.



▲ **Figura 15.10** Las magnitudes relativas del cociente de reacción  $Q$  y de la constante de equilibrio  $K_{eq}$  indican cómo cambia la mezcla de reacción conforme se aproxima al equilibrio. Si  $Q$  es menor que  $K_{eq}$ , la reacción avanza de izquierda a derecha hasta que  $Q = K_{eq}$ . Cuando  $Q = K_{eq}$ , la reacción está en equilibrio y no tiende a cambiar. Si  $Q$  es mayor que  $K_{eq}$ , la reacción avanza de derecha a izquierda hasta que  $Q = K_{eq}$ .

#### EJERCICIO TIPO 15.9

A  $448^\circ\text{C}$ , la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de la reacción



es 51. Prediga la dirección en el que avanzará la reacción para alcanzar el equilibrio a  $448^\circ\text{C}$  si se parte de  $2.0 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{HI}$ ,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{H}_2$  y  $3.0 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{I}_2$  en un recipiente de 2.00 L.

#### Solución

**Análisis:** Se da un volumen y cantidades molares iniciales de las especies de una reacción, y se pide determinar la dirección en que la reacción debe avanzar para alcanzar el equilibrio.

**Estrategia:** A partir de la información dada se pueden determinar las presiones parciales de todas las especies, para luego sustituir estos valores en la expresión de la constante de equilibrio a fin de calcular el cociente de reacción,  $Q$ . La comparación entre las magnitudes de la constante de equilibrio, que es un dato, y del cociente de reacción nos indicará el sentido en el que la reacción habrá de avanzar.

**Resolución:** Las presiones parciales iniciales son

$$P_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}RT}{V} = \frac{(2.0 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(721 \text{ K})}{2.00 \text{ L}} = 0.592 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = \frac{(1.0 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(721 \text{ K})}{2.00 \text{ L}} = 0.296 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = \frac{(3.0 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(721 \text{ K})}{2.00 \text{ L}} = 0.888 \text{ atm}$$

El cociente de reacción es

$$Q = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}} = \frac{(0.592)^2}{(0.296)(0.888)} = 1.3$$

Dado que  $Q < K_{\text{eq}}$ , la presión parcial de HI debe aumentar y las de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  deben disminuir para alcanzar el equilibrio; la reacción avanzará de izquierda a derecha.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

A 1000 K el valor de la  $K_{\text{eq}}$  de la reacción  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  es de 0.338. Calcule el valor de  $Q$  y prediga el sentido en el que la reacción avanzará hacia el equilibrio si las presiones parciales de los reactivos son  $P_{\text{SO}_3} = 0.16 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{SO}_2} = 0.41 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 2.5 \text{ atm}$ .

**Respuesta:**  $Q = 16$ ;  $Q > K_{\text{eq}}$ , de modo que la reacción avanzará de derecha a izquierda para formar más  $\text{SO}_3$ .

## Cálculo de concentraciones en el equilibrio

En muchos casos los químicos necesitan calcular las cantidades de reactivos y productos presentes en el equilibrio. Nuestra estrategia para resolver problemas de este tipo es semejante a la que empleamos para evaluar constantes de equilibrio: tabular las presiones parciales o concentraciones iniciales, los cambios que éstas sufren y las presiones parciales de equilibrio o concentraciones finales. Por lo regular terminamos empleando la expresión de la constante de equilibrio para deducir una ecuación de la que se debe despejar una cantidad no conocida, como se ilustra en el ejemplo de muestra 15.10.

### EJERCICIO TIPO 15.10

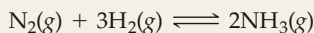
En el proceso Haber,  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $K_{\text{eq}} = 1.45 \times 10^{-5}$  a  $500^\circ\text{C}$ . En una mezcla al equilibrio de los tres gases a  $500^\circ\text{C}$ , la presión parcial de  $\text{H}_2$  es de 0.928 atm, y la de  $\text{N}_2$ , de 0.432 atm. ¿Cuál es la presión parcial de  $\text{NH}_3$  en esta mezcla en el equilibrio?

#### Solución

**Análisis:** Se da una constante de equilibrio y las presiones parciales de equilibrio de los reactivos de la ecuación, y se pide calcular la presión parcial de equilibrio del producto.

**Estrategia:** Se puede igualar la constante de equilibrio, que es un dato, a la expresión de la constante de equilibrio y sustituir en ella las presiones parciales conocidas, para luego despejar la única incógnita de la ecuación.

**Resolución:** Puesto que la mezcla está en equilibrio, no es necesario preocuparse por las concentraciones iniciales. Se tabulan las presiones de equilibrio como sigue:



Presión de equilibrio (atm):    0.432        0.928         $x$

Como no se conoce la presión de equilibrio de  $\text{NH}_3$ , se representa mediante una variable:  $x$ . En el equilibrio las presiones deben satisfacer la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{x^2}{(0.432)(0.928)^3} = 1.45 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = (1.45 \times 10^{-5})(0.432)(0.928)^3 = 5.01 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.01 \times 10^{-6}} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ atm} = P_{\text{NH}_3}$$

Ahora se reorganiza la ecuación para despejar  $x$ :

**Comentario:** Siempre se puede comprobar la respuesta recalculando con ella el valor de la constante de equilibrio:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(2.24 \times 10^{-3})^2}{(0.432)(0.928)^3} = 1.45 \times 10^{-5}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN:

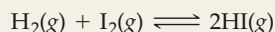
A 500 K la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  tiene una  $K_{\text{eq}} = 0.497$ . En una mezcla en equilibrio a 500 K, la presión parcial de  $\text{PCl}_5$  es de 0.860 atm, y la de  $\text{PCl}_3$ , de 0.350 atm. ¿Cuál es la presión parcial de  $\text{Cl}_2$  en la mezcla de equilibrio?

**Respuesta:** 1.22 atm

En muchos casos se conoce el valor de la constante de equilibrio y las cantidades iniciales de todas las especies. Es necesario entonces despejar las cantidades de equilibrio. Esto implica por lo común tratar el cambio de presión parcial o de concentración como una variable conforme se alcanza el equilibrio. La estequiometría de la reacción aporta la relación entre los cambios de las cantidades de todos los reactivos y los productos, como se ilustra en el EJERCICIO TIPO 15.11.

### EJERCICIO TIPO 15.11

Se llena un matraz de 1.000 L con 1.000 mol de  $\text{H}_2$  y 2.000 mol de  $\text{I}_2$  a  $448^\circ\text{C}$ . El valor de la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de la reacción



a  $448^\circ\text{C}$  es de 50.5. ¿Cuáles son las presiones parciales de  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$  en el matraz en el equilibrio?

#### Solución

**Análisis:** Se da un volumen, la constante de equilibrio y las cantidades molares de partida para un equilibrio, y se pide calcular las presiones parciales de equilibrio de todas las especies.

**Estrategia:** En este caso, y a diferencia del EJERCICIO TIPO 15.10, no se da ninguna presión parcial de equilibrio. Es necesario desarrollar algunas relaciones que vinculen las presiones parciales iniciales con las de equilibrio. El procedimiento se asemeja en muchos sentidos al que se describe en el EJERCICIO TIPO 15.8.

**Resolución:** Primero se calculan las presiones parciales iniciales de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ :

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(721 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 59.19 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = \frac{(2.000 \text{ mol})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(721 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 118.4 \text{ atm}$$

En segundo lugar se construye una tabla en la que se registran las presiones parciales iniciales:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
Inicial	59.19 atm		118.4 atm		0 atm
Cambio					
Equilibrio					

En tercer lugar, y con base en la estequiometría de la ecuación química, se establecen los cambios de presión parcial que ocurren conforme la reacción avanza hacia el equilibrio. Las presiones parciales de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  disminuyen conforme se establece el equilibrio, y la de  $\text{HI}$  aumenta. Sea la variable  $x$  el cambio de presión parcial de  $\text{H}_2$ . La ecuación química balanceada nos indica la relación entre los cambios de presión parcial de los tres gases:

En cuarto lugar, se expresan las presiones parciales de equilibrio con base en las presiones parciales iniciales y los cambios de presión parcial, de acuerdo con la estequiometría. Con todas las entradas se tiene ahora la tabla siguiente:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
Inicial	59.19 atm		118.4 atm		0 atm
Cambio	$-x$ atm		$-x$ atm		$+2x$ atm
Equilibrio	$59.19 - x$ atm		$118.4 - x$ atm		$2x$ atm

Por cada  $x$  atm de  $\text{H}_2$  que reaccionan, también se consumen  $x$  atm de  $\text{I}_2$ , y se producen  $2x$  atm de  $\text{HI}$ .

En quinto lugar, se sustituyen las presiones parciales de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y se despeja  $x$ , la única incógnita:

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}} = \frac{(2x)^2}{(59.19 - x)(118.4 - x)} = 50.5$$



Si dispone de una calculadora capaz de resolver ecuaciones, puede despejar  $x$  directamente de esta ecuación. En caso contrario, expanda esta expresión para obtener una expresión cuadrática en  $x$ :

$$4x^2 = 50.5(x^2 - 177.6x + 7.01 \times 10^3)$$

$$46.5x^2 - 8.97 \times 10^3x + 3.54 \times 10^5 = 0$$

La resolución de la ecuación cuadrática (Apéndice A.3) proporciona dos soluciones de  $x$ :

$$x = \frac{-(-8.97 \times 10^3) \pm \sqrt{(-8.97 \times 10^3)^2 - 4(46.5)(3.54 \times 10^5)}}{2(46.5)} = 137.6 \quad \text{o} \quad 55.3$$

La sustitución de la primera de estas soluciones,  $x = 137.6$ , en la expresión de las presiones parciales de equilibrio da presiones parciales *negativas* de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ . Una presión parcial negativa carece de sentido en términos químicos, por lo que se desecha esta disolución. La otra disolución,  $x = 55.3$ , permite hallar las presiones parciales de equilibrio:

$$P_{\text{H}_2} = 59.19 - x = 3.85 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = 118.4 - x = 63.1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{HI}} = 2x = 110.6 \text{ atm}$$

**Comprobación:** Se comprueba la disolución poniendo estos números en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}} = \frac{(110.6)^2}{(3.85)(63.1)} = 50.4$$

**Comentario:** Siempre que se utiliza la ecuación cuadrática para resolver un problema de equilibrio, una de las soluciones no tiene sentido en términos químicos y se desecha.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

En el equilibrio  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , el valor de la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , es de 0.497 a 500 K. Se carga un cilindro de gas a 500 K con  $\text{PCl}_5(\text{g})$  a una presión inicial de 1.66 atm. ¿Cuáles son las presiones de equilibrio de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$  a esta temperatura?

**Respuesta:**  $P_{\text{PCl}_5} = 0.967 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0.693 \text{ atm}$

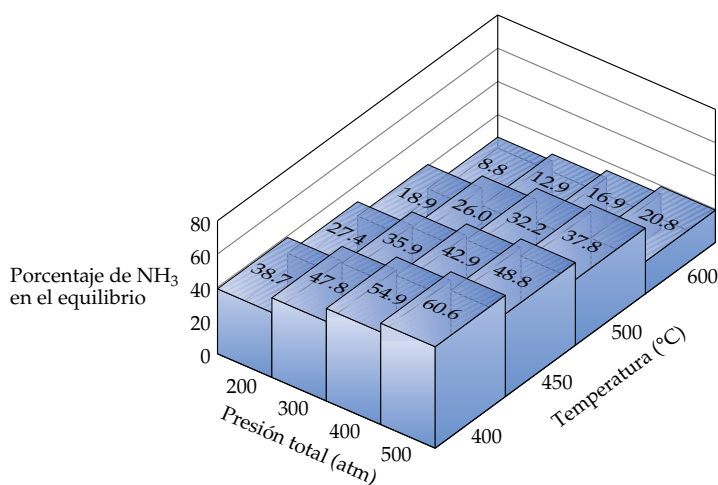
## 15.6 Principio de Le Châtelier

En el desarrollo de su proceso para fabricar amoníaco a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , Haber buscó los factores que se podían modificar para aumentar el rendimiento de  $\text{NH}_3$ . Utilizando los valores de la constante de equilibrio a diversas temperaturas, Haber calculó las cantidades de equilibrio de  $\text{NH}_3$  que se formaban en distintas condiciones. Algunos de sus resultados se muestran en la figura 15.11 ►. Obsérvese que el porcentaje de  $\text{NH}_3$  presente en el equilibrio disminuye al aumentar la temperatura y se incrementa cuando la presión sube. Es fácil entender estos efectos en términos de un principio postulado por primera vez por el químico industrial francés Henri-Louis Le Châtelier (1850–1936). El **principio de Le Châtelier** se enuncia como sigue: *si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de temperatura, presión o concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación.*

En esta sección aplicaremos el principio de Le Châtelier para hacer predicciones cualitativas acerca de la respuesta de un sistema en equilibrio ante diversos cambios en las condiciones externas. Consideraremos tres formas de perturbar un equilibrio químico: (1) agregar o quitar un reactivo o producto, (2) modificar la presión y (3) cambiar la temperatura.

### Cambios de concentración de reactivos o productos

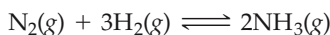
Un sistema en equilibrio en un estado dinámico; los procesos directo e inverso se llevan a cabo a la misma velocidad, y el sistema se encuentra en un estado equilibrado. Alterar las condiciones del sistema puede perturbar el estado de equilibrio. Si



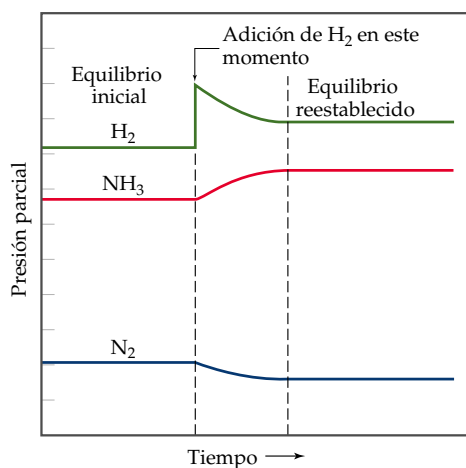
◀ **Figura 15.11** Gráfica de los efectos de la temperatura y la presión total en el porcentaje de amoníaco presente en una mezcla de equilibrio de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. Cada mezcla se formó a partir de una mezcla de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en proporción molar de 3:1.

esto ocurre, el equilibrio se desplaza hasta que se alcanza un nuevo estado de equilibrio. El principio de Le Châtelier afirma que el desplazamiento ocurrirá en el sentido que reduzca al máximo o atenúe el efecto del cambio. Por consiguiente, *si un sistema químico está en equilibrio y se agrega una sustancia (ya sea un reactivo o un producto), la reacción se desplazará de modo que se restablezca el equilibrio consumiendo parte de la sustancia agregada. A la inversa, eliminar una sustancia provocará que la reacción se desplace en el sentido que forma más de esa sustancia.*

Por ejemplo, considérese la mezcla de equilibrio de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>:

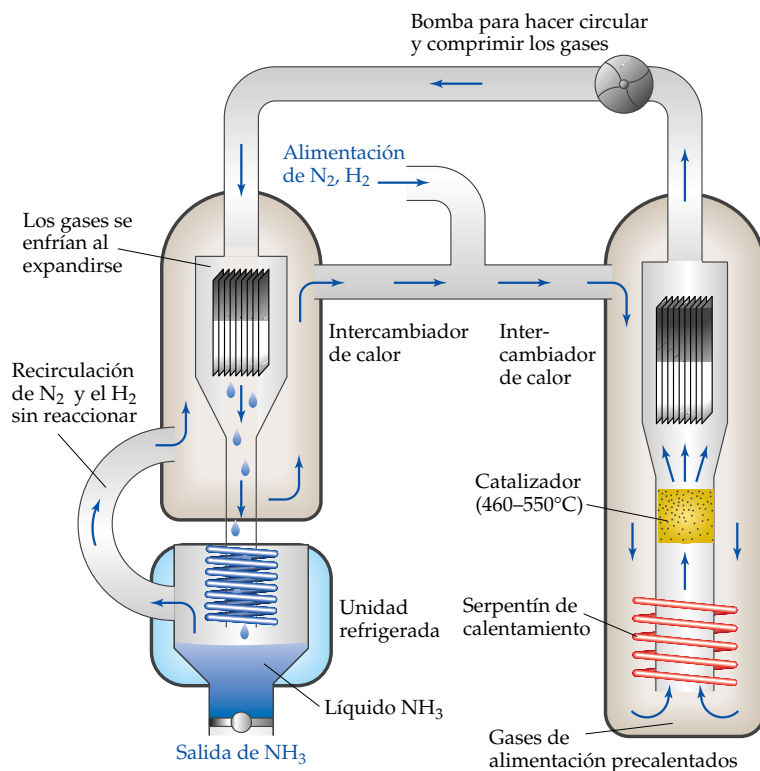


La adición de H<sub>2</sub> induciría al sistema a desplazarse de modo que se reduzca la concentración recién aumentada de H<sub>2</sub>. Esto sólo se consigue consumiendo H<sub>2</sub> y también N<sub>2</sub> al mismo tiempo para formar más NH<sub>3</sub>. Esto se ilustra en la figura 15.12 ▼. La adición de más N<sub>2</sub> a la mezcla en equilibrio provocará un desplazamiento hacia la formación de más NH<sub>3</sub>. La eliminación de NH<sub>3</sub> también provocaría un desplazamiento hacia la producción de más NH<sub>3</sub>, en tanto que la *adición* de NH<sub>3</sub> al sistema en equilibrio provocará que las concentraciones se desplazasen en el sentido que reduce la mayor concentración de NH<sub>3</sub>; es decir, parte del amoníaco agregado se descompondría en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.



◀ **Figura 15.12** Cuando se agrega H<sub>2</sub> a una mezcla de equilibrio de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, una parte del H<sub>2</sub> reacciona con N<sub>2</sub> para formar NH<sub>3</sub>, con lo cual se establece una nueva posición de equilibrio.

► **Figura 15.13** Diagrama esquemático que resume la producción industrial de amoníaco. El  $N_2$  y el  $H_2$  gaseosos se calientan a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  y pasan sobre un catalizador. Se permite que la mezcla gaseosa resultante se expanda y se enfríe, con lo cual el  $NH_3$  se licua. El  $N_2$  y el  $H_2$  gaseosos que no reaccionaron se recirculan.

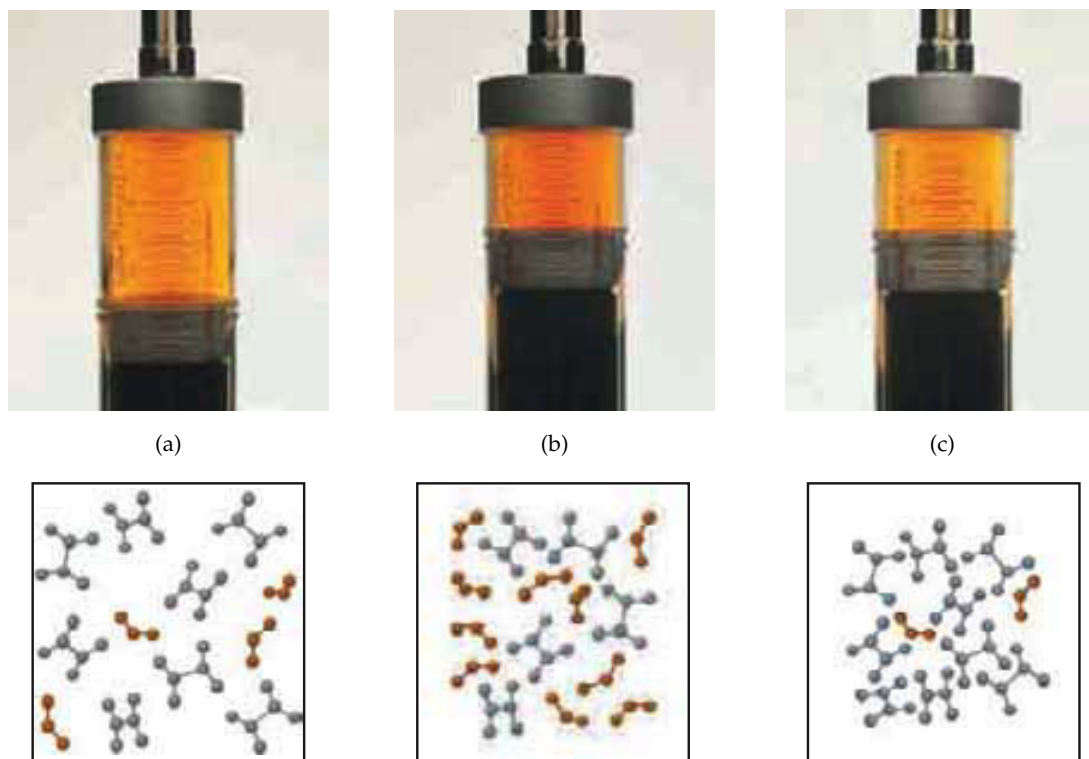


En la reacción de Haber, la extracción de  $NH_3$  de una mezcla de equilibrio de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  provoca que la reacción se desplace de izquierda a derecha para formar más  $NH_3$ . Si se extrae continuamente el  $NH_3$ , el rendimiento de  $NH_3$  de la reacción de Haber aumenta de forma extraordinaria. En la producción industrial de amoníaco, el  $NH_3$  se extrae continuamente licuándolo de forma selectiva; el punto de ebullición del  $NH_3$  ( $-33^\circ\text{C}$ ) es mucho mayor que el del  $N_2$  ( $-196^\circ\text{C}$ ) y del  $H_2$  ( $-253^\circ\text{C}$ ). El  $NH_3$  líquido se extrae, y el  $N_2$  y el  $H_2$  se recirculan para formar más  $NH_3$ , como se muestra en el diagrama de la figura 15.13 ▲. Al extraer de manera continua el producto, la reacción se lleva a cabo prácticamente hasta completarse.

### Efectos de los cambios de volumen y presión

Si un sistema está en equilibrio y se reduce su volumen, con lo cual aumenta su presión total, el principio de Le Châtelier indica que el sistema responderá desplazando su posición de equilibrio a fin de reducir la presión. Un sistema puede reducir su presión disminuyendo el número total de moléculas de gas (menos moléculas de gas ejercen una presión menor). Por tanto, a temperatura constante, *reducir el volumen de una mezcla gaseosa en equilibrio provoca que el sistema se desplace en la dirección que reduce el número de moles de gas*. A la inversa, un aumento de volumen provoca un desplazamiento en la dirección que produce más moléculas de gas.

Por ejemplo, considérese el equilibrio  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ , que vimos en la figura 15.2. ¿Qué ocurre si se aumenta la presión total de una mezcla de equilibrio reduciendo el volumen como se muestra en la serie de fotos de la figura 15.14 ►? De acuerdo con el principio de Le Châtelier, es de esperar que el equilibrio se desplace hacia el lado que reduce el número total de moles de gas, que es en este caso el de los reactivos. Por consiguiente, es de esperar la conversión de  $NO_2$  en  $N_2O_4$  conforme se restablece el equilibrio. Al principio, la compresión de la mezcla gaseosa pro-



▲ **Figura 15.14** (a) Mezcla en equilibrio de  $\text{NO}_2(g)$  pardo (rojo) y  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  incoloro (gris) dentro de una jeringa hermética. (b) Moviendo el émbolo se modifica el volumen y, por ende, la presión. La compresión de la mezcla aumenta temporalmente su temperatura, con lo que el equilibrio se desplaza hacia la producción de  $\text{NO}_2$  y la mezcla se oscurece. (c) Cuando la mezcla ha recuperado la temperatura original, el color es tan claro como en (a) porque el aumento de presión favorece la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ .



Ejercicios con el CD-ROM  
 $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  Equilibrio,  
 Temperatura depende de  
 Equilibrio  
 ( $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  Equilibrium,  
 Temperature Dependence of  
 Equilibrium)

voca un aumento de temperatura. Pronto veremos que, debido a que la conversión de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en  $\text{NO}_2$  es endotérmica,  $\Delta H = +58.02 \text{ kJ}$  (Sección 5.4), el aumento de temperatura favorece la formación de  $\text{NO}_2$ . En efecto, se observa que la mezcla gaseosa se oscurece inicialmente, lo que indica que el equilibrio se ha desplazado a la derecha. Sin embargo, a medida que la temperatura desciende a su valor original, el equilibrio se desplaza de nuevo hacia el  $\text{N}_2\text{O}_4$ , con lo cual se atenúa el color de la mezcla de gases. Es importante advertir que el color de la mezcla gaseosa de la figura 15.14(c), después de la compresión y el enfriamiento subsiguiente, tiene un color tan claro como en la figura 15.14(a). Esto se debe a que el aumento de presión, como se esperaba, provocó un desplazamiento del equilibrio en favor del  $\text{N}_2\text{O}_4$  incoloro.

En la reacción  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ , hay 2 mol de gas en el lado derecho de la ecuación química ( $2\text{NH}_3$ ) y 4 mol de gas en el izquierdo ( $1\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ). En consecuencia, un aumento de presión (disminución de volumen) origina la formación de más  $\text{NH}_3$ , como se indica en la figura 15.11; la reacción se desplaza hacia el lado con menos moléculas de gas. En el caso de la reacción  $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ , el número de moles de productos gaseosos (dos) es igual que el número de moles de reactivos gaseosos; por tanto, un cambio de presión no influye en la posición del equilibrio.

Es importante recordar que los cambios de presión y volumen *no* modifican el valor de  $K_{eq}$  en tanto la temperatura permanezca constante. Lo que hacen es alterar las presiones parciales de las sustancias gaseosas. En el EJERCICIO TIPO 15.7 se calculó la  $K_{eq}$  de una mezcla de equilibrio a  $472^\circ\text{C}$  que contenía 7.38 atm de  $\text{H}_2$ , 2.46 atm

de  $N_2$  y 0.166 atm de  $NH_3$ . El valor de  $K_{eq}$  es de  $2.79 \times 10^{-5}$ . Considérese lo que ocurre si se reduce repentinamente el volumen del sistema a la mitad. Si el equilibrio no se desplaza, este cambio de volumen provocaría la duplicación de las presiones parciales de todas las sustancias, lo que daría  $P_{H_2} = 14.76$  atm,  $P_{N_2} = 4.92$  atm, y  $P_{NH_3} = 0.332$  atm. El cociente de reacción ya no sería entonces igual a la constante de equilibrio.

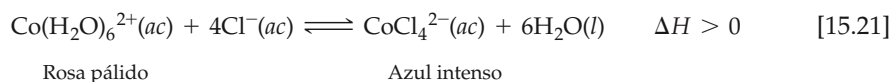
$$Q = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(0.332)^2}{(4.92)(14.76)^3} = 6.97 \times 10^{-6} \neq K_{eq}$$

Dado que  $Q < K_{eq}$ , el sistema ya no está en equilibrio. Se restablecerá el equilibrio aumentando  $P_{NH_3}$  y disminuyendo  $P_{N_2}$  y  $P_{H_2}$  hasta que  $Q = K_{eq} = 2.79 \times 10^{-5}$ . Por consiguiente, el equilibrio se desplaza a la derecha como lo predice el principio de Le Châtelier.

Es posible modificar la presión total del sistema sin cambiar su volumen. Por ejemplo, la presión aumenta si se agrega más de cualquiera de los componentes reaccionantes al sistema. Ya hemos visto cómo manejar un cambio de concentración de un reactivo o producto. También se podría aumentar la presión total dentro del recipiente de reacción agregando un gas que no intervenga en el equilibrio. Por ejemplo, se podría agregar argón al sistema de amoníaco en equilibrio. El argón no alteraría la presión parcial de ninguno de los componentes reaccionantes y, por tanto, no provocaría un desplazamiento del equilibrio.

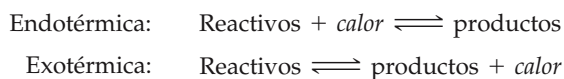
### Efecto de los cambios de temperatura

Los cambios de concentración o de presión parcial provocan desplazamientos del equilibrio sin alterar el valor de la constante de equilibrio. En cambio, el valor de casi todas las constantes de equilibrio cambia con la temperatura. Por ejemplo, considérese el equilibrio siguiente, que se establece al disolver cloruro de cobalto(II) ( $CoCl_2$ ) en ácido clorhídrico,  $HCl(ac)$ :

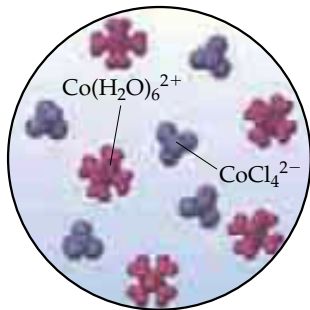


La formación de  $CoCl_4^{2-}$  a partir de  $Co(H_2O)_6^{2+}$  es un proceso endotérmico. En breve analizaremos el significado de este cambio de entalpía. Como el  $Co(H_2O)_6^{2+}$  es rosado y el  $CoCl_4^{2-}$  es azul, la posición del equilibrio se aprecia fácilmente por el color de la disolución. La figura 15.15(a) muestra una disolución de  $CoCl_2$  en  $HCl(ac)$  a temperatura ambiente. El  $Co(H_2O)_6^{2+}$  y el  $CoCl_4^{2-}$  están presentes en cantidades significativas en la disolución; el color violeta se debe a la presencia de iones tanto rosados como azules. Cuando se calienta [Figura 15.15(b)], la disolución se torna de color azul intenso; esto indica que el equilibrio se ha desplazado para formar más  $CoCl_4^{2-}$ . Al enfriar la disolución, como en la figura 15.15(c), se obtiene una disolución más rosada, lo cual indica que el equilibrio se ha desplazado hacia la formación de más  $Co(H_2O)_6^{2+}$ . ¿Cómo se explica la dependencia de este equilibrio respecto de la temperatura?

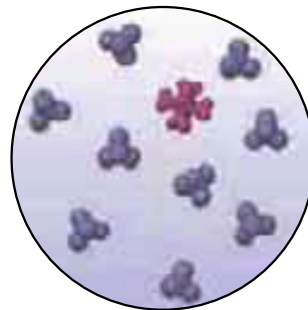
Las reglas de la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura se deducen aplicando el principio de Le Châtelier. Una forma sencilla de hacer esto consiste en tratar el calor como si fuese un reactivo químico. En una reacción endotérmica se puede considerar el calor como un reactivo, en tanto que en una reacción exotérmica conviene considerarlo como un producto.



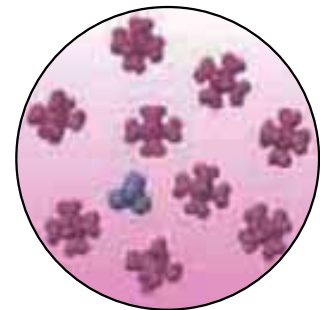
Cuando se aumenta la temperatura, es como si se hubiese agregado un reactivo, o un producto, al sistema en equilibrio. El equilibrio se desplaza en el sentido que consume el reactivo (o producto), esto es, el calor en exceso. En una reacción endotérmica, como la ecuación 15.21, se absorbe calor conforme los reactivos se transforman en productos; por



(a) A temperatura ambiente están presentes en cantidades importantes los iones tanto  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  rosados como  $\text{CoCl}_4^{2-}$  azules, los cuales imparten un color violeta a la disolución.



(b) Al calentar la disolución el equilibrio se desplaza hacia la derecha y se forma más  $\text{CoCl}_4^{2-}$  azul.



(c) Al enfriar la disolución el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hacia el  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  rosado.

▲ **Figura 15.15** Efecto de la temperatura en el equilibrio

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(ac) + 4\text{Cl}^-(ac) \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}(ac) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$ . (a) A temperatura ambiente están presentes los iones tanto  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  rosados como  $\text{CoCl}_4^{2-}$  azules, los cuales imparten un color violeta a la disolución. (b) Al calentar la disolución el equilibrio se desplaza hacia la derecha y se forma más  $\text{CoCl}_4^{2-}$  azul. (c) Al enfriar la disolución el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hacia el  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  rosado.

tanto, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio a la derecha, en dirección a los productos, y  $K_{eq}$  aumenta. En el caso de la ecuación 15.21, aumentar la temperatura origina la formación de más  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , como se observa en la figura 15.15(b). En una reacción exotérmica ocurre lo contrario. Se absorbe calor a medida que los productos se transforman en reactivos, por lo que el equilibrio se desplaza a la izquierda y  $K_{eq}$  disminuye. Estos resultados se resumen como sigue:

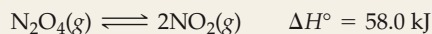
Endotérmica: Aumentar  $T$  da por resultado que  $K_{eq}$  aumente.

Exotérmica: Aumentar  $T$  da por resultado que  $K_{eq}$  disminuya.

Enfriar una reacción produce el efecto opuesto al de calentarla. Conforme se reduce la temperatura, el equilibrio de la reacción se desplaza al lado que produce calor. Así, al enfriar una reacción endotérmica cambia el equilibrio a la izquierda y la  $K_{eq}$  disminuye. Este efecto se observa en la figura 15.15(c). Enfriar una reacción exotérmica desplaza el equilibrio a la derecha y aumenta  $K_{eq}$ .

**EJERCICIO TIPO 15.12**

Considérese el equilibrio siguiente:



¿En qué sentido se desplazará el equilibrio al efectuar los cambios siguientes a un sistema en equilibrio? (a) Agregar  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; (b) extraer  $\text{NO}$ ; (c) aumentar la presión total agregando  $\text{N}_2(\text{g})$ ; (d) aumentar el volumen; (e) reducir la temperatura.

**Solución**

**Análisis:** Se da una serie de cambios que se efectuarán a un sistema en equilibrio y se pide predecir el efecto de cada cambio en la posición del equilibrio.

**Estrategia:** El principio de Le Châtelier permite determinar los efectos de cada uno de estos cambios.

**Resolución:** (a) El sistema se ajustará a fin de disminuir la concentración del  $\text{N}_2\text{O}_4$  agregado, por lo que el equilibrio se desplazará a la derecha, en dirección de los productos.

(b) El sistema se ajustará ante la eliminación de  $\text{NO}_2$  desplazándose hacia el lado que produce más  $\text{NO}_2$ ; por tanto, el equilibrio se desplazará a la derecha.

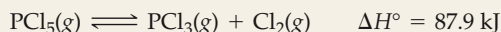
(c) La adición de  $\text{N}_2$  aumenta la presión total del sistema, pero el  $\text{N}_2$  no participa en la reacción. Por tanto, las presiones parciales de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  no cambian y la posición del equilibrio no se desplaza.

(d) Si se aumenta el volumen, el sistema se desplazará en el sentido que le permite ocupar un volumen mayor (más moléculas de gas); por tanto, el equilibrio se desplazará a la derecha. (Este efecto es opuesto al que se observó en la figura 15.14, donde se redujo el volumen.)

(e) La reacción es endotérmica; por tanto, se puede concebir el calor como un reactivo del lado izquierdo de la ecuación. Disminuir la temperatura desplazará el equilibrio en el sentido que produce calor, por lo que el equilibrio se desplaza a la izquierda, hacia la formación de más  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Obsérvese que sólo este último cambio influye también en el valor de la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

En la reacción

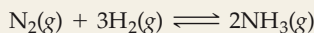


¿en qué sentido se desplazará el equilibrio al (a) extraer  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ; (b) disminuir la temperatura; (c) aumentar el volumen del sistema de reacción; (d) agregar  $\text{PCl}_3(\text{g})$ ?

**Respuestas:** (a) a la derecha; (b) a la izquierda; (c) a la derecha; (d) a la izquierda

**EJERCICIO TIPO 15.13**

Con base en el calor estándar de formación del apéndice C, determine el cambio de entalpía estándar de la reacción



Determine cómo debe cambiar con la temperatura la constante de equilibrio de esta reacción.

**Solución**

**Análisis:** Se pide determinar el cambio de entalpía estándar de una reacción y cómo debe variar la constante de equilibrio de la reacción al cambiar la temperatura.

**Estrategia:** El  $\Delta H^\circ$  de la reacción se calcula con base en las entalpías estándar de formación. Después se aplica el principio de Le Châtelier para determinar el efecto de la temperatura en la constante de equilibrio. Recuérdese que el cambio de entalpía estándar de una reacción está dado por la suma de las entalpías molares estándar de formación de los productos, cada una multiplicada por su coeficiente en la ecuación química balanceada, menos las cantidades análogas de los reactivos. A  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{NH}_3(\text{g})$  es de  $-46.19 \text{ kJ/mol}$ . Los valores de  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2(\text{g})$  son de cero por definición, pues las entalpías de formación de los elementos en estado normal a  $25^\circ\text{C}$  se definen como cero (Sección 5.7). Dado que se forman 2 mol de  $\text{NH}_3$ , el cambio total de entalpía es

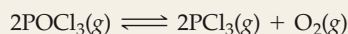
$$(2 \text{ mol})(-46.19 \text{ kJ/mol}) - 0 = -92.38 \text{ kJ}$$

La reacción en el sentido directo es exotérmica, por lo que se puede considerar el calor como un producto de la reacción. Un aumento de temperatura desplaza la reacción en el sentido de me-

nos  $\text{NH}_3$  y más  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . Este efecto se observa en los valores de  $K_{eq}$  que se presentan en la tabla 15.2. Obsérvese que  $K_{eq}$  cambia notablemente al variar la temperatura, y que es más grande a temperaturas más bajas. Ésta es una cuestión de gran importancia práctica. Para formar amoníaco a una velocidad razonable se necesitan temperaturas altas. A estas temperaturas, sin embargo, la constante de equilibrio es más pequeña, por lo cual también lo es el porcentaje de conversión a amoníaco. Para compensar esto se necesitan presiones más grandes, pues una presión alta favorece la formación de amoníaco.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Usando los datos termodinámicos del apéndice C, determine el cambio de entalpía de la reacción



Use este resultado para establecer cómo debe cambiar con la temperatura la constante de equilibrio de la reacción.

**Respuesta:**  $\Delta H^\circ = 508 \text{ kJ}$ ; la constante de equilibrio de la reacción aumenta al elevarse la temperatura.

**TABLA 15.2** Variación de la  $K_{eq}$  del equilibrio  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  en función de la temperatura

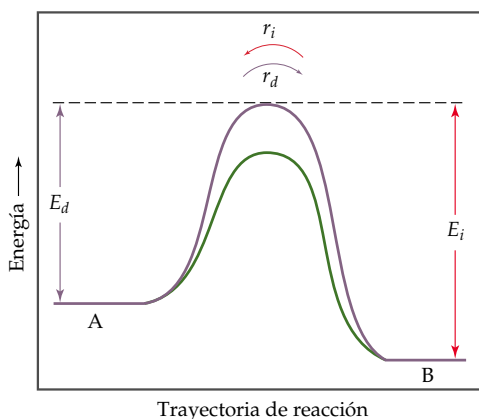
Temperatura (°C)	$K_{eq}$
300	$4.34 \times 10^{-3}$
400	$1.64 \times 10^{-4}$
450	$4.51 \times 10^{-5}$
500	$1.45 \times 10^{-5}$
550	$5.38 \times 10^{-6}$
600	$2.25 \times 10^{-6}$

### Efecto de los catalizadores

¿Qué ocurre si se agrega un catalizador a un sistema químico en equilibrio? Como se muestra en la figura 15.16, un catalizador reduce la barrera de energía de activación entre reactivos y productos. La energía de activación de la reacción directa se reduce en la misma medida que la de la reacción inversa. El catalizador aumenta la rapidez de las reacciones directa e inversa. En consecuencia, *un catalizador aumenta la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla de equilibrio*. La presencia de un catalizador no influye en el valor de la constante de equilibrio de una reacción.

La rapidez con la que una reacción se aproxima al equilibrio es una importante consideración práctica. Por ejemplo, considérese de nuevo la síntesis de amoníaco a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . Al proyectar un proceso de síntesis de amoníaco, Haber tuvo que tratar con una rápida disminución de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura, como se muestra en la tabla 15.2. A temperaturas suficientemente elevadas para alcanzar una velocidad de reacción satisfactoria, la cantidad de amoníaco que se formaba era demasiado pequeña. La solución a este dilema fue descubrir un catalizador capaz de producir una aproximación razonablemente rápida al equilibrio a una temperatura lo bastante baja, de modo que la constante de equilibrio conservase un valor razonablemente grande. El descubrimiento de un catalizador idóneo se convirtió, por tanto, en el foco de los esfuerzos de investigación de Haber.

Después de probar diversas sustancias para saber cuál sería la más eficaz, Haber optó finalmente por hierro mezclado con óxidos metálicos. Todavía se utilizan



◀ **Figura 15.16** Esquema que ilustra el equilibrio químico de la reacción  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ . En el equilibrio la velocidad de reacción directa,  $r_d$ , es igual a la velocidad de reacción inversa,  $r_i$ . La curva violeta representa la trayectoria que pasa por el estado de transición en ausencia de un catalizador. Un catalizador reduce la energía del estado de transición, como lo indica la curva verde. Por tanto, la energía de activación se reduce para las reacciones tanto directa como inversa. En consecuencia, en la reacción catalizada aumenta la velocidad de las reacciones tanto directa como inversa.



variantes de la formulación del catalizador original. Estos catalizadores hacen posible una aproximación razonablemente rápida al equilibrio a temperaturas de alrededor de 400 a 500°C y presiones de gas de 200 a 600 atm. Se necesitan grandes presiones para obtener un grado satisfactorio de conversión en el equilibrio. Se puede ver en la figura 15.11 que, si se pudiese hallar un mejor catalizador, capaz de provocar una reacción suficientemente rápida a temperaturas por debajo de 400 a 500°C, sería posible alcanzar el mismo grado de conversión en el equilibrio a presiones mucho menores. Esto daría por resultado grandes ahorros en el costo del equipo para la síntesis de amoníaco. En vista de la creciente demanda de nitrógeno como fertilizante, la fijación de nitrógeno es un proceso cada vez más importante.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 15: Asociación de conceptos

A temperaturas cercanas a 800°C, el vapor de agua que se hace pasar sobre coque (una forma de carbono que se obtiene de la hulla) caliente reacciona con formación de CO y H<sub>2</sub>:

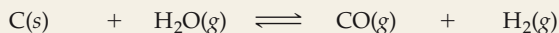


La mezcla de gases resultante es un importante combustible industrial conocido como *gas de agua*. (a) A 800°C la constante de equilibrio de esta reacción es  $K_{eq} = 14.1$ . ¿Cuáles son las presiones parciales de H<sub>2</sub>O, CO y H<sub>2</sub> en la mezcla de equilibrio a esta temperatura si se parte de carbono sólido y 0.100 mol de H<sub>2</sub> en un recipiente de 1.00 L? (b) ¿Cuál es la cantidad mínima de carbono necesaria para alcanzar el equilibrio en estas condiciones? (c) ¿Cuál es la presión total en el recipiente en el equilibrio? (d) A 25°C el valor de la  $K_{eq}$  de esta reacción es de  $1.7 \times 10^{-21}$ . ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción? (e) Para producir la cantidad máxima de CO y H<sub>2</sub> en el equilibrio, ¿se debe aumentar o disminuir la presión del sistema?

**Solución** (a) Para determinar las presiones parciales de equilibrio se procede como en el EJERCICIO TIPO 15.11. Primero se calcula la presión parcial inicial de hidrógeno.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}RT}{V} = \frac{(0.100 \text{ mol})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(1073 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 8.81 \text{ atm}$$

En seguida se construye una tabla de presiones parciales iniciales y sus cambios conforme se alcanza el equilibrio:



Inicial		8.81 atm	0 atm	0 atm
Cambio		-x	+x	+x
Equilibrio		8.81 - x atm	x atm	x atm

La tabla no contiene entradas bajo C(s) porque esta sustancia no aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Sustituyendo las presiones parciales de equilibrio de las demás especies en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(x)(x)}{(8.81 - x)} = 14.1$$

Multiplicando todo por el denominador se obtiene una ecuación cuadrática en x.

$$x^2 = (14.1)(8.81 - x)$$

$$x^2 + 14.1x - 124.22 = 0$$

Al despejar x de esta ecuación mediante la fórmula cuadrática se obtiene  $x = 6.14$  atm. Por tanto, las presiones parciales de equilibrio son  $P_{\text{CO}} = x = 6.14$  atm,  $P_{\text{H}_2} = x = 6.14$  atm, y  $P_{\text{H}_2\text{O}} = (8.81 - x) = 2.67$  atm.

(b) El inciso (a) muestra que deben reaccionar  $x = 6.14$  atm de H<sub>2</sub>O para que el sistema alcance el equilibrio. Ahora se aplica la ecuación del gas ideal para convertir esta presión parcial a una cantidad en moles.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(6.14 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(1073 \text{ K})} = 0.0697 \text{ mol}$$

Así pues, para alcanzar el equilibrio deben reaccionar 0.0697 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  y la misma cantidad de C. En consecuencia, debe haber al menos 0.697 mol de C (0.836 g de C) presentes como reactivo al comenzar la reacción.

(c) En el equilibrio, la presión total en el recipiente es simplemente la suma de las presiones parciales de equilibrio:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 2.67 \text{ atm} + 6.14 \text{ atm} + 6.14 \text{ atm} = 14.95 \text{ atm}$$

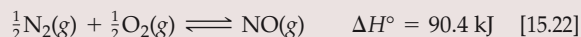
(d) Al estudiar el principio de Le Châtelier, vimos que en las reacciones endotérmicas  $K_{eq}$  aumenta con la temperatura. Dado que la constante de equilibrio de esta reacción aumenta con la temperatura, la reacción debe ser endotérmica. Con base en las entalpías de formación que se dan en el apéndice C, se puede comprobar la predicción calculando el cambio de entalpía de la reacción:  $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +131.3 \text{ kJ}$ . El signo positivo de  $\Delta H^\circ$  indica que la reacción es endotérmica.

(e) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una reducción de la presión provoca que un equilibrio gaseoso se desplace hacia el lado de la ecuación con el mayor número de moles de gas. En este caso hay dos moles de gas del lado de los productos y sólo uno en el de los reactivos. Por tanto, se debe reducir la presión para aumentar al máximo rendimiento de CO y  $\text{H}_2$ .



### La química en acción Control de las emisiones de óxido nítrico

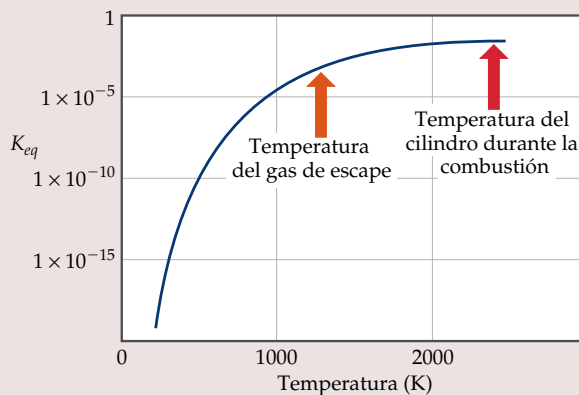
La formación de NO a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  es otro ejemplo interesante de la importancia práctica de los cambios de la constante de equilibrio y de la velocidad de reacción con la temperatura. La ecuación de equilibrio y el cambio de entalpía estándar de la reacción son



La reacción es endotérmica; es decir, se absorbe calor cuando se forma NO a partir de los elementos. Aplicando el principio de Le Châtelier, se deduce que un aumento de temperatura desplazará el equilibrio en el sentido de la formación de más NO. La constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de la formación de 1 mol de NO a partir de los elementos a 300 K es de alrededor de sólo  $10^{-15}$ . En cambio, a la temperatura mucho más alta de aproximadamente 2400 K la constante de equilibrio es  $10^{13}$  veces más grande: alrededor de 0.05. En la figura 15.17 se muestra cómo varía la  $K_{eq}$  de la ecuación 15.22 con la temperatura.

Esta gráfica ayuda a explicar por qué el NO constituye un problema de contaminación. En el cilindro de un motor de automóvil moderno de alta compresión las temperaturas pueden ser del orden de 2400 K durante la etapa del ciclo en la que se quema el combustible. Además, hay un exceso de aire en el cilindro. Estas condiciones favorecen la formación de un poco de NO. Después de la combustión, sin embargo, los gases se enfrían rápidamente. Conforme la temperatura desciende, el equilibrio de la ecuación 15.22 se desplaza fuertemente hacia la izquierda, es decir, en el sentido del  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Pero una temperatura más baja significa además que la velocidad de reacción disminuye, de modo que el NO formado a temperaturas altas se “congela” prácticamente en esa forma conforme el gas se enfría.

Los gases que escapan del cilindro están todavía muy calientes, tal vez a 1200 K. A esta temperatura, como se muestra en la figura 15.17, la constante de equilibrio de la formación de NO es mucho más pequeña. No obstante, la velocidad de conversión de NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  es demasiado lenta para permitir que se pierda mucho NO antes de que los gases se enfríen aún más.



▲ **Figura 15.17** Variación de la constante de equilibrio de la reacción  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$  en función de la temperatura. Es necesario emplear una escala logarítmica para  $K_{eq}$  porque los valores de  $K_{eq}$  varían en un intervalo muy grande.

Como se expuso en el recuadro de “La química en acción” de la sección 14.7, una de las metas de los convertidores catalíticos de automóvil es conseguir una conversión rápida de NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  a la temperatura del gas de escape. Se han descubierto algunos catalizadores de esta reacción que son razonablemente eficaces en las duras condiciones que se presentan en los sistemas de escape de los automóviles. De cualquier manera, los científicos e ingenieros buscan continuamente nuevos materiales que proporcionen una catálisis aún más eficaz de la descomposición de los óxidos de nitrógeno.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 15.1** Una reacción química puede alcanzar un estado en el que los procesos directo e inverso se llevan a cabo a la misma velocidad. Esta condición se llama **equilibrio químico**, y da por resultado la formación de una mezcla de equilibrio de los reactivos y productos de la reacción. La composición de una mezcla de equilibrio no cambia con el tiempo. Un equilibrio que se utiliza a lo largo de este capítulo es la reacción de  $N_2(g)$  con  $H_2(g)$  para formar  $NH_3(g)$ :  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ . Esta reacción es la base del **proceso Haber** para producir amoníaco.

**Sección 15.2** La relación entre las concentraciones de los reactivos y productos de un sistema en equilibrio está dada por la **ley de acción de masas**. Con respecto a una ecuación general de equilibrio de la forma  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , la **expresión de la constante de equilibrio** se escribe como sigue:

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \text{ de un equilibrio en fase gaseosa o}$$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ de un equilibrio acuoso}$$

La expresión de la constante de equilibrio depende sólo de la estequiometría de la reacción. En un sistema en equilibrio a una temperatura determinada,  $K_{eq}$  es una constante llamada **constante de equilibrio**.

El valor de la constante de equilibrio cambia con la temperatura. Un valor grande de  $K_{eq}$  indica que la mezcla de equilibrio contiene más productos que reactivos. Un valor pequeño de la constante de equilibrio significa que el equilibrio está desplazado hacia el lado de los reactivos. La expresión de la constante de equilibrio y la constante de equilibrio de la inversa de una reacción son los recíprocos de las correspondientes a la reacción directa.

**Sección 15.3** Los equilibrios en los que todas las sustancias están en la misma fase se llaman **equilibrios homogéneos**;

en los **equilibrios heterogéneos** están presentes dos o más fases. Dado que las concentraciones de los sólidos y líquidos puros son constantes, estas sustancias no se incluyen en la expresión de la constante de equilibrio de los equilibrios heterogéneos.

**Sección 15.4** Si se conoce la concentración de todas las especies de un equilibrio, la expresión de la constante de equilibrio permite calcular el valor de la constante de equilibrio. Los cambios de concentración de los reactivos y productos en vías de alcanzar el equilibrio están gobernados por la estequiometría de la reacción.

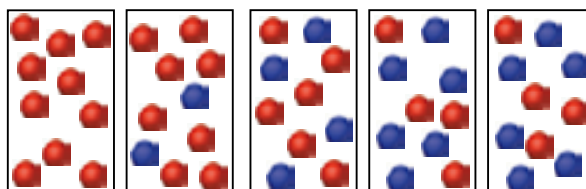
**Sección 15.5** El **cociente de reacción**,  $Q$ , se encuentra sustituyendo las presiones parciales o concentraciones de reactivos y productos en la expresión de la constante de equilibrio:  $Q = K_{eq}$ . Sin embargo, si  $Q \neq K_{eq}$ , el sistema no está en equilibrio. Cuando  $Q < K_{eq}$ , la reacción avanza hacia el equilibrio formando más productos (la reacción avanza de izquierda a derecha); cuando  $Q > K_{eq}$ , la reacción avanza de derecha a izquierda. Conocer el valor de  $K_{eq}$  permite calcular las cantidades de equilibrio de reactivos y productos, frecuentemente resolviendo una ecuación donde la incógnita es el cambio de una presión parcial o concentración.

**Sección 15.6** El **principio de Le Châtelier** establece que, si se perturba un sistema en equilibrio, el equilibrio se desplazará a fin de reducir al máximo la influencia perturbadora. Según este principio, si se agrega un reactivo o producto a un sistema en equilibrio, el sistema se desplazará de modo que se consuma la sustancia agregada. Los efectos de extraer reactivos o productos y de modificar la presión o el volumen de una reacción se deducen de forma análoga. El cambio de entalpía de una reacción indica cómo influye un aumento de temperatura en el equilibrio: en una reacción endotérmica, un incremento de temperatura desplaza el equilibrio a la derecha; en una reacción exotérmica, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio a la izquierda. Los catalizadores influyen en la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, mas no en la magnitud de  $K_{eq}$ .

## Ejercicios

### Concepto de equilibrio; expresiones de constantes de equilibrio

- 15.1** El diagrama siguiente representa una reacción hipotética  $A \rightarrow B$ , donde A corresponde a las esferas rojas, y B, a las azules. La sucesión de izquierda a derecha representa el sistema al paso del tiempo. ¿Indican los diagramas que el sistema alcanza un estado de equilibrio? Explique su respuesta.



- 15.2 Explique lo que tienen de incorrecto los enunciados siguientes: **(a)** En el equilibrio ya no se transforman reactivos en productos. **(b)** En el equilibrio la constante de velocidad de la reacción directa es igual a la de la reacción inversa. **(c)** En el equilibrio hay cantidades iguales de reactivos y productos.
- 15.3 Suponga que las reacciones en fase gaseosa  $A \longrightarrow B$  y  $B \longrightarrow A$  son procesos elementales con constantes de velocidad de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $1.5 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. **(a)** ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio del equilibrio  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ ? **(b)** ¿Qué es mayor en el equilibrio: la presión parcial de A o la de B? Explique su respuesta.
- 15.4 Considere la reacción  $A + B \rightleftharpoons C + D$ . Supondremos que las reacciones tanto directa como inversa son procesos elementales y que el valor de la constante de equilibrio es muy grande. **(a)** ¿Qué especies predominan en el equilibrio: los reactivos o los productos? **(b)** ¿Qué reacción, la directa o la inversa, tiene la constante de velocidad más grande? Explique su respuesta.
- 15.5 **(a)** ¿Qué es la *ley de acción de masas*? Ilustre esta ley mediante la reacción  $\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons \text{NOBr}_2(g)$ . **(b)** ¿Cuál es la diferencia entre la *expresión de la constante de equilibrio* y la *constante de equilibrio* de un equilibrio dado? **(c)** Describa un experimento que permita determinar el valor de la constante de equilibrio de la reacción del inciso (a).
- 15.6 **(a)** Se desconoce el mecanismo de cierta reacción:  $A + B \rightleftharpoons C + D$ . Aun así, ¿es posible aplicar la ley de acción de masas a la reacción? Explique su respuesta. **(b)** Escriba la reacción química del *proceso Haber*. ¿Por qué es importante esta reacción para la humanidad? **(c)** Escriba la expresión de la constante de equilibrio de la reacción del inciso (b).
- 15.7 Escriba la expresión de la  $K_{eq}$  de las reacciones siguientes. Indique en cada caso si la reacción es homogénea o heterogénea.
- (a)**  $3\text{NO}(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(g) + \text{NO}_2(g)$   
**(b)**  $\text{CH}_4(g) + 2\text{H}_2\text{S}(g) \rightleftharpoons \text{CS}_2(g) + 4\text{H}_2(g)$   
**(c)**  $\text{Ni}(\text{CO})_4(g) \rightleftharpoons \text{Ni}(s) + 4\text{CO}(g)$   
**(d)**  $\text{HF}(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{F}^-(ac)$   
**(e)**  $2\text{Ag}(s) + \text{Zn}^{2+}(ac) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(ac) + \text{Zn}(s)$
- 15.8 Escriba la expresión de la  $K_{eq}$  de las reacciones siguientes. Indique en cada caso si la reacción es homogénea o heterogénea.
- (a)**  $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g)$   
**(b)**  $\text{Ti}(s) + 2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(l)$   
**(c)**  $2\text{C}_2\text{H}_4(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_6(g) + \text{O}_2(g)$   
**(d)**  $\text{Co}(s) + 2\text{H}^+(ac) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$   
**(e)**  $\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$
- 15.9 Cuando las reacciones siguientes alcanzan el equilibrio, ¿qué contiene principalmente la mezcla de equilibrio: reactivos o productos?
- (a)**  $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g); K_{eq} = 1.5 \times 10^{-10}$   
**(b)**  $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g); K_{eq} = 2.5 \times 10^9$
- 15.10 ¿Cuál de las reacciones siguientes está desplazada a la derecha, en favor de la formación de productos, y cuál a la izquierda, en favor de la formación de reactivos?
- (a)**  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g); K_{eq} = 5.0 \times 10^{12}$   
**(b)**  $2\text{HBr}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g); K_{eq} = 5.8 \times 10^{-18}$
- 15.11 La constante de equilibrio de la reacción
- $$2\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$$
- es  $K_{eq} = 2.4 \times 10^{-3}$  a  $200^\circ\text{C}$ . **(a)** Calcule  $K_{eq}$  de  $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ . **(b)** A esta temperatura, ¿favorece el equilibrio el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_2$ , o el  $\text{SO}_3$ ?
- 15.12 La constante de equilibrio de la reacción
- $$2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NOBr}(g)$$
- es  $K_{eq} = 1.3 \times 10^{-2}$  a  $1000 \text{ K}$ . **(a)** Calcule  $K_{eq}$  de  $2\text{NOBr}(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$  **(b)** A esta temperatura, ¿favorece el equilibrio el  $\text{NO}$  y el  $\text{Br}_2$ , o el  $\text{NOBr}$ ?
- 15.13 A  $700^\circ\text{C}$ ,  $K_{eq} = 0.112$  en la reacción
- $$\text{SO}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g)$$
- (a)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ ? **(b)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ ? **(c)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $2\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$ ?
- 15.14 Considere el equilibrio siguiente, en el cual  $K_{eq} = 0.0752$  a  $480^\circ\text{C}$ :
- $$2\text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g)$$
- (a)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ ? **(b)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ ? **(c)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $2\text{HCl}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ ?
- 15.15 La constante de equilibrio de la reacción
- $$\text{HClO}_2(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{ClO}_2^-(ac)$$
- es  $K_{eq} = 1.1 \times 10^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$ . **(a)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $\frac{1}{2}\text{HClO}_2(ac) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}^+(ac) + \frac{1}{2}\text{ClO}_2^-(ac)$ ? **(b)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $2\text{HClO}_2(ac) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(ac) + 2\text{ClO}_2^-(ac)$ ? **(c)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $2\text{H}^+(ac) + 2\text{ClO}_2^-(ac) \rightleftharpoons 2\text{HClO}_2(ac)$ ?
- 15.16 Considere las reacciones  $A(ac) + B(ac) \rightleftharpoons C(ac)$  y  $C(ac) + D(ac) \rightleftharpoons E(ac) + A(ac)$ , cuyas constantes de equilibrio a  $100^\circ\text{C}$  son  $K_{eq} = 1.9 \times 10^{-4}$  y  $K_{eq} = 8.5 \times 10^2$ , respectivamente. ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  de la reacción  $B(ac) + D(ac) \rightleftharpoons E(ac)$ ?
- 15.17 El óxido de mercurio(I) se descompone en mercurio y oxígeno elementales:  $2\text{Hg}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$ . **(a)** Escriba una expresión de  $K_{eq}$  que incluya todos los reactivos y productos. **(b)** Explique por qué normalmente se excluyen los sólidos y líquidos puros de las expresiones de constantes de equilibrio. **(c)** Escriba una expresión de  $K_{eq}$  que excluya el sólido y el líquido puros de la expresión de equilibrio.

**15.18** Considere el equilibrio  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{s})$ . **(a)** Escriba una expresión de  $K_{eq}$  que incluya todos los reactivos y productos. **(b)** Explique por qué normalmente se excluyen los sólidos y líquidos puros de

las expresiones de constantes de equilibrio. **(c)** Escriba una expresión de  $K_{eq}$  que excluya el sólido y el líquido puros de la expresión de equilibrio.

### Cálculo de constantes de equilibrio

**15.19** Se pone yoduro de hidrógeno gaseoso en un recipiente cerrado a  $425^\circ\text{C}$ , donde se descompone parcialmente en hidrógeno y yodo:  $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ . En el equilibrio se encuentra que  $P_{\text{HI}} = 0.202 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.0274 \text{ atm}$ , y  $P_{\text{I}_2} = 0.0274 \text{ atm}$ . ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  a esta temperatura?

**15.20** El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se produce en escala comercial mediante la reacción catalizada de monóxido de carbono e hidrógeno:  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ . Se encuentra que una mezcla de equilibrio en un recipiente de 2.00 L contiene 0.0406 mol de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0.170 mol de CO y 0.302 mol de  $\text{H}_2$  a 500 K. Calcule  $K_{eq}$  a esta temperatura.

**15.21** Se establece el equilibrio siguiente a 500 K:  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$ . Una mezcla de equilibrio de los tres gases tiene presiones parciales de 0.095, 0.171 y 0.28 atm de NO,  $\text{Cl}_2$  y NOCl, respectivamente. Calcule  $K_{eq}$  de esta reacción a 500 K.

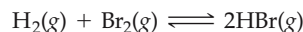
**15.22** El tricloruro de fósforo y el cloro gaseosos reaccionan con formación de pentacloruro de fósforo gaseoso:  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ . Se carga un recipiente de reacción con una mezcla de  $\text{PCl}_3(\text{g})$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$  y se deja equilibrar a 450 K. En el equilibrio las presiones parciales de los tres gases son  $P_{\text{PCl}_3} = 0.124 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 0.157 \text{ atm}$ , y  $P_{\text{PCl}_5} = 1.30 \text{ atm}$ . **(a)** ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$  a esta temperatura? **(b)** ¿Favorece este equilibrio a los reactivos o a los productos?

**15.23** Se coloca una mezcla de 0.10 mol de NO, 0.050 mol de  $\text{H}_2$  y 0.10 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  en un recipiente de 1.0 L a 300 K. Se establece el equilibrio siguiente:



En el equilibrio  $P_{\text{NO}} = 1.53 \text{ atm}$ . **(a)** Calcule las presiones parciales de equilibrio de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . **(b)** Calcule  $K_{eq}$ .

**15.24** Se calienta una mezcla de 1.374 g de  $\text{H}_2$  y 70.31 g de  $\text{Br}_2$  en un recipiente de 2.00 L a 700 K. Estas sustancias reaccionan como sigue:



Se encuentra que en el equilibrio el recipiente contiene 0.566 g de  $\text{H}_2$ . **(a)** Calcule las presiones parciales de equilibrio de  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y HBr. **(b)** Calcule  $K_{eq}$ .

**15.25** Se coloca una mezcla de 0.2000 mol de  $\text{CO}_2$ , 0.1000 mol de  $\text{H}_2$  y 0.1600 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  en un recipiente de 2.00 L. Se establece el equilibrio siguiente a 500 K:



En el equilibrio  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.51 \text{ atm}$ . **(a)** Calcule las presiones parciales de equilibrio de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y CO. **(b)** Calcule la  $K_{eq}$  de la reacción.

**15.26** Se carga un matraz con 1.500 atm de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  y 1.00 atm de  $\text{NO}_2(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ . La reacción de equilibrio es la que se da en la ecuación 15.10. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial de  $\text{NO}_2$  es de 0.512 atm. **(a)** ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ? **(b)** Calcule el valor de la  $K_{eq}$  de la reacción.

### Aplicaciones de constantes de equilibrio

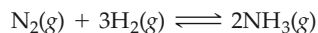
**15.27** ¿En qué difiere un cociente de reacción de una constante de equilibrio? **(b)** Si  $Q < K_{eq}$ , en qué sentido avanzará la reacción para alcanzar el equilibrio? **(c)** ¿Qué condición se debe satisfacer para que  $Q = K_{eq}$ ?

**15.28** **(a)** ¿Cómo se usa un cociente de reacción para saber si un sistema está en equilibrio? **(b)** Si  $Q > K_{eq}$ , ¿cómo debe llevarse a cabo la reacción para alcanzar el equilibrio? **(c)** Al comienzo de cierta reacción sólo hay reactivos; no se han formado productos. ¿Cuál es el valor de  $Q$  en este punto de la reacción?

**15.29** A  $100^\circ\text{C}$  la constante de equilibrio de la reacción  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  tiene un valor de  $K_{eq} = 6.71 \times 10^{-9}$ . ¿Están en equilibrio las siguientes mezclas de  $\text{COCl}_2$ , CO y  $\text{Cl}_2$  a  $100^\circ\text{C}$ ? De no ser así, indique el sentido en el que se debe llevar a cabo la reacción para alcanzar el equilibrio. **(a)**  $P_{\text{COCl}_2} = 6.12 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}} = 1.01 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 2.03 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ; **(b)**  $P_{\text{COCl}_2} = 1.38 \text{ atm}$ ,

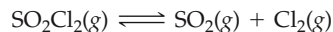
$P_{\text{CO}} = 3.37 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 6.89 \times 10^{-5} \text{ atm}$ ; **(c)**  $P_{\text{COCl}_2} = 3.06 \times 10^{-1} \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = 4.53 \times 10^{-5} \text{ atm}$ .

**15.30** Como se muestra en la tabla 15.2, la  $K_{eq}$  del equilibrio



es de  $4.51 \times 10^{-5}$  a  $450^\circ\text{C}$ . Con respecto a las mezclas que se indican, diga si la mezcla está en equilibrio a  $450^\circ\text{C}$ . Si no es así, indique el sentido (hacia productos o hacia reactivos) en el que la mezcla se debe desplazar para alcanzar el equilibrio. **(a)** 105 atm de  $\text{NH}_3$ , 35 atm de  $\text{N}_2$ , 495 atm de  $\text{H}_2$ ; **(b)** 35 atm de  $\text{NH}_3$ , 595 de  $\text{H}_2$ , nada de  $\text{N}_2$ ; **(c)** 26 atm de  $\text{NH}_3$ , 42 atm de  $\text{H}_2$ , 202 atm de  $\text{N}_2$ ; **(d)** 105 atm de  $\text{NH}_3$ , 55 atm de  $\text{H}_2$ , 5.0 atm de  $\text{N}_2$ .

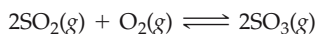
**15.31** A  $100^\circ\text{C}$ ,  $K_{eq} = 2.39$  en la reacción siguiente:



En una mezcla de equilibrio de los tres gases las presiones parciales de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{SO}_2$  son de 3.31 atm y 1.59 atm,

respectivamente. ¿Cuál es la presión parcial de  $\text{Cl}_2$  en la mezcla de equilibrio?

- 15.32 A 900 K la reacción siguiente tiene una  $K_{eq} = 0.345$ :

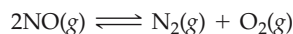


En una mezcla de equilibrio las presiones parciales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  son de 0.165 atm y 0.755 atm respectivamente. ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio de  $\text{SO}_3$  en la mezcla?

- 15.33 (a) A 1285°C la constante de equilibrio de la reacción  $\text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Br}(g)$  es  $K_{eq} = 0.133$ . Un recipiente de 0.200 L que contiene una mezcla de equilibrio de los gases contiene 0.245 g de  $\text{Br}_2$ . ¿Cuál es la masa de  $\text{Br}(g)$  en el recipiente? (b) En la reacción  $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ ,  $K_{eq} = 55.3$  a 700 K. En un matraz de 2.00 L que contiene una mezcla en equilibrio de los tres gases hay 0.056 g de  $\text{H}_2$  y 4.36 g de  $\text{I}_2$ . ¿Cuál es la masa de  $\text{HI}$  en el matraz?

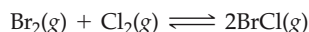
- 15.34 (a) A 800 K la constante de equilibrio de  $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$  es  $K_{eq} = 2.04 \times 10^{-3}$ . Si una mezcla de equilibrio en un recipiente de 10.0 L contiene  $3.22 \times 10^{-2}$  g de  $\text{I}(g)$ , ¿cuántos gramos de  $\text{I}_2$  hay en la mezcla? (b) En  $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ ,  $K_{eq} = 3.0 \times 10^4$  a 700 K. En un recipiente de 2.00 L la mezcla de equilibrio contiene 2.65 g de  $\text{SO}_3$  y 1.08 g de  $\text{O}_2$ . ¿Cuántos gramos de  $\text{SO}_3$  hay en el recipiente?

- 15.35 A 2000°C la constante de equilibrio de la reacción



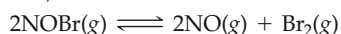
es  $K_{eq} = 2.4 \times 10^3$ . Si la presión parcial inicial de  $\text{NO}$  es de 37.3 atm, ¿cuáles son las presiones parciales de equilibrio de  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ ?

- 15.36 En el equilibrio



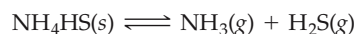
a 400 K,  $K_{eq} = 7.0$ . Si se introducen 0.30 mol de  $\text{Br}_2$  y 0.30 mol de  $\text{Cl}_2$  en un recipiente de 1.0 L a 400 K, ¿cuál será la presión parcial de equilibrio de  $\text{BrCl}$ ?

- 15.37 A 373 K,  $K_{eq} = 0.416$  en el equilibrio



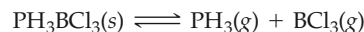
Si las presiones de  $\text{NOBr}(g)$  y  $\text{NO}(g)$  son iguales, ¿cuál es la presión de equilibrio de  $\text{Br}_2(g)$ ?

- 15.38 A 21.8°C,  $K_{eq} = 7.0 \times 10^{-2}$  en el equilibrio



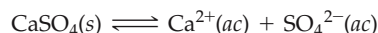
Calcule las presiones parciales de equilibrio de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  si se coloca una muestra de  $\text{NH}_4\text{HS}$  sólido en un recipiente cerrado, la cual se descompone hasta alcanzar el equilibrio.

- 15.39 A 80°C,  $K_{eq} = 5.42 \times 10^{-2}$  en la reacción siguiente:



(a) Calcule las presiones parciales de equilibrio de  $\text{PH}_3$  y  $\text{BCl}_3$  si se coloca una muestra sólida de  $\text{PH}_3\text{BCl}_3$  en un recipiente cerrado, la cual se descompone hasta alcanzar el equilibrio. (b) Si el matraz tiene un volumen de 0.500 L, ¿cuál es la masa mínima de  $\text{PH}_3\text{BCl}_3(s)$  que se debe colocar en el matraz para alcanzar el equilibrio?

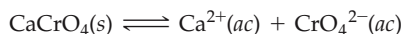
- 15.40 Considere la reacción siguiente:



A 25°C la constante de equilibrio de esta reacción es  $K_{eq} = 2.4 \times 10^{-5}$ . (a) Si se mezcla un exceso de  $\text{CaSO}_4(s)$  con agua a 25°C para preparar una disolución saturada de  $\text{CaSO}_4$ , ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ? (b) Si el volumen de la disolución resultante es de 3.0 L, ¿cuál es la masa mínima de  $\text{CaSO}_4(s)$  que se necesita para alcanzar el equilibrio?

- 15.41 En la reacción  $\text{I}_2(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(g)$ ,  $K_{eq} = 280$  a 150°C. Suponga que se permite que 0.500 mol de  $\text{IBr}$  en un matraz de 1.00 L alcancen el equilibrio a 150°C. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio de  $\text{IBr}$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{Br}_2$ ?

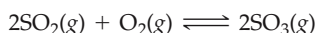
- 15.42 A 25°C la reacción



tiene una constante de equilibrio  $K_{eq} = 7.1 \times 10^{-4}$ . ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  en una disolución saturada de  $\text{CaCrO}_4$ ?

## Principio de Le Châtelier

- 15.43 Considere el equilibrio que sigue, en el cual  $\Delta H < 0$ :



¿Cómo afectará cada uno de los cambios siguientes a una mezcla de equilibrio de los tres gases? (a) Se agrega  $\text{O}_2(g)$  al sistema; (b) se calienta la mezcla de reacción; (c) se duplica el volumen de reacción del recipiente; (d) se agrega un catalizador a la mezcla; (e) se aumenta la presión total del sistema agregando un gas noble; (f) se extrae  $\text{SO}_3(g)$  del sistema.

- 15.44 En la reacción que sigue,  $\Delta H^\circ = 2816$  kJ:



¿Cómo influye en el rendimiento de equilibrio de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (a) aumentar  $P_{\text{CO}_2}$ ; (b) aumentar la temperatura; (c) extraer  $\text{CO}_2$ ; (d) reducir la presión total; (e) extraer parte de la  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; (f) agregar un catalizador?

- 15.45 ¿Cómo influyen los cambios siguientes en el valor de la constante de equilibrio de una reacción exotérmica en fase gaseosa? (a) Quitar un reactivo o producto; (b) reducir el volumen; (c) disminuir la temperatura; (d) agregar un catalizador.

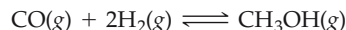
- 15.46 En cierta reacción en fase gaseosa, la fracción de productos en una mezcla de equilibrio aumenta con la temperatura y con el volumen del recipiente de reacción. (a) ¿Qué se deduce acerca de la reacción con base en la influencia de la temperatura en el equilibrio? (b) ¿Qué se deduce con base en la influencia de aumentar el volumen?

- 15.47 Considere el equilibrio siguiente entre óxidos de nitrógeno:



(a) Calcule  $\Delta H^\circ$  de esta reacción con base en los datos del apéndice C. (b) ¿Aumenta o disminuye con la temperatura la constante de equilibrio de la reacción? (c) A temperatura constante, alteraría un cambio en el volumen del recipiente la fracción de productos de la mezcla de equilibrio?

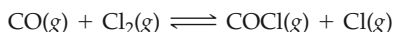
- 15.48 El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se prepara mediante la reacción de CO con  $\text{H}_2$ :



(a) Calcule  $\Delta H^\circ$  de esta reacción con base en los datos del apéndice C. (b) Para aumentar al máximo el rendimiento de equilibrio de metanol, ¿emplearía usted una temperatura alta o una baja? (c) Para aumentar al máximo el rendimiento de equilibrio de metanol, ¿emplearía usted una presión grande o una pequeña?

### Ejercicios adicionales

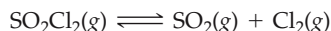
- 15.49 Se piensa que las reacciones tanto directa como inversa del equilibrio siguiente son pasos elementales:



A  $25^\circ\text{C}$  las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa son de  $1.4 \times 10^{-28} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $9.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. (a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio a  $25^\circ\text{C}$ ? (b) En el equilibrio, ¿son más abundantes los reactivos o los productos?

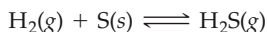
- 15.50 Se hace pasar una mezcla de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  sobre un catalizador de níquel a  $1000 \text{ K}$ . El gas saliente se recoge en un matraz de  $5.00 \text{ L}$  y se encuentra que contiene  $8.62 \text{ g}$  de CO,  $2.60 \text{ g}$  de  $\text{H}_2$ ,  $43.0 \text{ g}$  de  $\text{CH}_4$  y  $48.4 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ . Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio, calcule la  $K_{eq}$  de la reacción.

- 15.51 Cuando se ponen  $2.00 \text{ mol}$  de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  en un matraz de  $2.00 \text{ L}$  a  $303 \text{ K}$ , el  $56\%$  del  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  se descompone en  $\text{SO}_2$  y  $\text{Cl}_2$ :



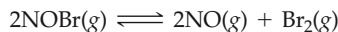
Calcule la  $K_{eq}$  de esta reacción a esta temperatura.

- 15.52 Se mantiene una mezcla de  $\text{H}_2$ , S y  $\text{H}_2\text{S}$  en un recipiente de  $1.0 \text{ L}$  a  $90^\circ\text{C}$  hasta que se establece el equilibrio siguiente:



En el equilibrio la mezcla contiene  $0.46 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $0.40 \text{ g}$  de  $\text{H}_2$ . (a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción. (b) ¿Cuál es el valor de la  $K_{eq}$  de la reacción a esta temperatura? (c) ¿Por qué se puede no tener en cuenta la cantidad de S al hacer el cálculo del inciso (b)?

- 15.53 Una muestra de bromuro de nitrosilo ( $\text{NOBr}$ ) se descompone de acuerdo con la ecuación siguiente:



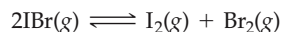
Una mezcla de equilibrio en un recipiente de  $5.00 \text{ L}$  a  $100^\circ\text{C}$  contiene  $3.22 \text{ g}$  de  $\text{NOBr}$ ,  $3.08 \text{ g}$  de  $\text{NO}$  y  $4.19 \text{ g}$  de  $\text{Br}_2$ . (a) Calcule  $K_{eq}$ . (b) ¿Cuál es la presión total que ejerce la mezcla de gases?

- 15.54 Considere la reacción hipotética  $\text{A}(g) \rightleftharpoons 2\text{B}(g)$ . Se carga un matraz con  $0.55 \text{ atm}$  de A puro y se permite que al-

cance el equilibrio a  $0^\circ\text{C}$ . En el equilibrio la presión parcial de A es de  $0.36 \text{ atm}$ . (a) ¿Cuál es la presión total en el matraz en el equilibrio? (b) ¿Cuál es el valor de  $K_{eq}$ ?

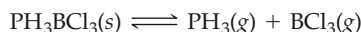
- 15.55 Como se muestra en la tabla 15.2, la constante de equilibrio de la reacción  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$  es  $K_{eq} = 4.34 \times 10^{-3}$  a  $300^\circ\text{C}$ . Se pone  $\text{NH}_3$  puro en un matraz de  $1.00 \text{ L}$  y se deja que alcance el equilibrio a esta temperatura. (a) ¿Cuáles son las masas de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en la mezcla de equilibrio? (b) ¿Cuál fue la masa inicial del  $\text{NH}_3$  que se puso en el recipiente? (c) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?

- 15.56 En el equilibrio



$K_{eq} = 8.5 \times 10^{-3}$  a  $150^\circ\text{C}$ . Si se colocan  $0.025 \text{ mol}$  de  $\text{IBr}$  en un recipiente de  $2.0 \text{ L}$ , ¿cuál será la presión parcial de esta sustancia una vez establecido el equilibrio?

- 15.57 En el equilibrio



$K_{eq} = 0.052$  a  $60^\circ\text{C}$ . Se agrega un poco de  $\text{PH}_3\text{BCl}_3$  sólido a un recipiente cerrado de  $0.500 \text{ L}$  a  $60^\circ\text{C}$ ; luego se carga el recipiente con  $0.0128 \text{ mol}$  de  $\text{BCl}_3(g)$ . ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio de  $\text{PH}_3$ ?

- 15.58 Se introduce  $\text{NH}_4\text{HS}$  sólido en un matraz al vacío a  $24^\circ\text{C}$ . Se lleva a cabo la reacción siguiente:



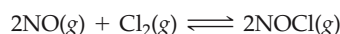
En el equilibrio la presión total (de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  juntos) es de  $0.614 \text{ atm}$ . ¿Cuál es la  $K_{eq}$  de este equilibrio a  $24^\circ\text{C}$ ?

- 15.59 Se coloca una muestra de  $0.831 \text{ g}$  de  $\text{SO}_3$  en un recipiente de  $1.00 \text{ L}$  y se calienta a  $1100 \text{ K}$ . El  $\text{SO}_3$  se descompone en  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ :



En el equilibrio la presión total del recipiente es de  $1.300 \text{ atm}$ . Encuentre el valor de la  $K_{eq}$  de esta reacción a  $1100 \text{ K}$ .

- 15.60 El óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) reacciona fácilmente con cloro gaseoso como sigue:



A 700 K la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de esta reacción es de 0.26. Prediga el comportamiento de las mezclas siguientes a esta temperatura: **(a)**  $P_{NO} = 0.15$  atm,  $P_{Cl_2} = 0.31$  atm y  $P_{NOCl} = 0.11$  atm; **(b)**  $P_{NO} = 0.12$  atm,  $P_{Cl_2} = 0.10$  atm, y  $P_{NOCl} = 0.050$  atm; **(c)**  $P_{NO} = 0.15$  atm,  $P_{Cl_2} = 0.20$  atm y  $P_{NOCl} = 5.10 \times 10^{-3}$  atm.

**15.61** A 900°C,  $K_{eq} = 0.0108$  en la reacción



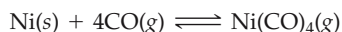
Se coloca una mezcla de  $CaCO_3$ ,  $CaO$  y  $CO_2$  en un recipiente de 10.0 L a 900°C. En el caso de las mezclas siguientes, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá sin cambio la cantidad de  $CaCO_3$  conforme el sistema se aproxima al equilibrio?

**(a)** 15.0 g de  $CaCO_3$ , 15.0 g de  $CaO$  y 4.25 g de  $CO_2$

**(b)** 2.50 g de  $CaCO_3$ , 25.0 g de  $CaO$  y 5.66 g de  $CO_2$

**(c)** 30.5 g de  $CaCO_3$ , 25.5 g de  $CaO$  y 6.48 g de  $CO_2$

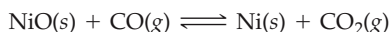
**15.62** El carbonilo de níquel,  $Ni(CO)_4$ , es un líquido extremadamente tóxico de bajo punto de ebullición. Este compuesto es producto de la reacción de níquel metálico con monóxido de carbono. A temperaturas por encima del punto de ebullición (42.2°C) del  $Ni(CO)_4$ , la reacción es



Se puede producir níquel de pureza superior al 99.9% por el *proceso del carbonilo*: el níquel impuro se combina con  $CO$  a 50°C y forma  $Ni(CO)_4(g)$ . El  $Ni(CO)_4$  se calienta luego a 200°C, con lo cual se descompone en  $Ni(s)$  y  $CO(g)$ .

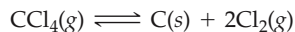
**(a)** Escriba la expresión de la constante de equilibrio de la formación de  $Ni(CO)_4$ . **(b)** En vista de las temperaturas que se emplean en los pasos del proceso del carbonilo, ¿es la reacción endotérmica o exotérmica? **(c)** En los primeros tiempos de los automóviles se utilizaban tubos de escape recubiertos de níquel. Pese a que la constante de equilibrio de la formación de  $Ni(CO)_4$  es muy pequeña a la temperatura de los gases de escape de automóvil, los tubos se corroían rápidamente. Explique por qué ocurría esto.

**15.63** Se va a reducir  $NiO$  a níquel metálico en un proceso industrial mediante la reacción



A 1600 K la constante de equilibrio de la reacción es  $K_{eq} = 6.0 \times 10^2$ . Si se emplea una presión de  $CO$  de 150 torr en el horno y la presión total nunca es mayor de 760 torr, ¿se llevará a cabo la reducción?

**[15.64]** A 700 K la constante de equilibrio de la reacción



es  $K_{eq} = 0.76$ . Se carga un matraz con 2.00 atm de  $CCl_4$ , que alcanza luego el equilibrio a 700 K. **(a)** ¿Qué fracción del  $CCl_4$  se convierte en  $C$  y  $Cl_2$ ? **(b)** ¿Cuáles son las presiones parciales de  $CCl_4$  y  $Cl_2$  en el equilibrio?

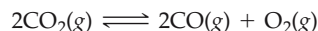
**[15.65]** La reacción  $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$  tiene una  $K_{eq} = 0.0870$  a 300°C. Se carga un matraz con 0.50 atm de

$PCl_3$ , 0.50 atm de  $Cl_2$  y 0.20 atm de  $PCl_5$  a esta temperatura. **(a)** Con base en el cociente de reacción, determine el sentido en el que la reacción debe avanzar para alcanzar el equilibrio. **(b)** Calcule las presiones parciales de equilibrio de los gases. **(c)** ¿Qué efecto tendrá un aumento de volumen del sistema en la fracción molar de  $Cl_2$  en la mezcla de equilibrio? **(d)** La reacción es exotérmica. ¿Cuál será el efecto de aumentar la temperatura del sistema en la fracción molar de  $Cl_2$  en la mezcla de equilibrio?

**[15.66]** Una mezcla de equilibrio de  $H_2$ ,  $I_2$  y  $HI$  a 458°C contiene 0.112 mol de  $H_2$ , 0.112 mol de  $I_2$  y 0.775 mol de  $HI$  en un recipiente de 5.00 L. ¿Cuáles serán las presiones parciales de equilibrio una vez restablecido el equilibrio después de la adición de 0.100 mol de  $HI$ ?

**[15.67]** Considere la reacción hipotética  $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ , cuya  $K_{eq} = 0.25$  a cierta temperatura. Se carga un recipiente de reacción de 1.00 L con 1.00 mol del compuesto  $C$  y se permite que se alcance el equilibrio. Sea  $x$  la cantidad en mol/L del compuesto  $A$  presente en el equilibrio. **(a)** En términos de  $x$ , ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de los compuestos  $B$  y  $C$ ? **(b)** ¿Qué límites se deben imponer al valor de  $x$  para que todas las concentraciones sean positivas? **(c)** Introduciendo las concentraciones de equilibrio (en términos de  $x$ ) en la expresión de la constante de equilibrio, deduzca una ecuación de la que se pueda despejar  $x$ . **(d)** La ecuación del inciso (c) es una ecuación cúbica (de la forma  $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$ ). En general, las ecuaciones cúbicas no se pueden resolver de forma cerrada. Sin embargo, se puede estimar la disolución graficando la ecuación cúbica en el intervalo permisible de  $x$  que se especificó en el inciso (b). El punto en el que la ecuación cúbica cruza el eje de las  $x$  es la disolución. **(e)** Con base en la gráfica del inciso (d), estime las concentraciones de equilibrio de  $A$ ,  $B$  y  $C$ . *Sugerencia:* Compruebe la exactitud de su respuesta sustituyendo estas concentraciones en la expresión de equilibrio.

**15.68** A 1200 K, la temperatura aproximada de los gases de escape de un automóvil (Figura 15.17), la  $K_{eq}$  de la reacción



es de alrededor de  $1 \times 10^{-13}$ . Suponiendo que el gas de escape (presión total = 1 atm) contiene 0.2% de  $CO$ , 12% de  $CO_2$  y 3% de  $O_2$  en volumen, ¿está el sistema en equilibrio respecto a la reacción anterior? Con base en su conclusión, ¿disminuiría o aumentaría la concentración de  $CO$  en el escape si se emplease un catalizador que acelera la reacción anterior?

**15.69** Suponga que trabaja en la Oficina de Patentes de E.U.A. y llega a su escritorio una solicitud de patente que afirma que un catalizador recién descubierto es muy superior al catalizador de Haber para la síntesis de amoníaco, porque el catalizador consigue una conversión mucho mayor de  $N_2$  y  $H_2$  en  $NH_3$  en el equilibrio que el catalizador de Haber en las mismas condiciones. ¿Cuál sería su respuesta?



## Ejercicios integradores

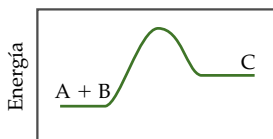
**15.70** Considere los equilibrios siguientes en disolución acuosa:

- (i)  $\text{Na}(s) + \text{Ag}^+(ac) \rightleftharpoons \text{Na}^+(ac) + \text{Ag}(s)$   
 (ii)  $3\text{Hg}(l) + 2\text{Al}^{3+}(ac) \rightleftharpoons 3\text{Hg}^{2+}(ac) + 2\text{Al}(s)$   
 (iii)  $\text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(ac) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$

(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) de cada reacción. (b) Con base en la información de la tabla 4.5, prediga si  $K_{eq}$  es grande ( $K_{eq} \gg 1$ ) o pequeña ( $K_{eq} \ll 1$ ). Explique su razonamiento. (c) A  $25^\circ\text{C}$  la reacción  $\text{Cd}(s) + \text{Fe}^{2+}(ac) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(ac) + \text{Fe}(s)$  tiene una  $K_{eq} = 6 \times 10^{-2}$ . Si se incorpora el Cd a la tabla 4.5, ¿dónde esperaría usted encontrarlo: arriba o abajo del hierro? Explique su respuesta.

**15.71** El cloruro de plata,  $\text{AgCl}(s)$ , es un electrólito fuerte insoluble. (a) Escriba la ecuación de disolución de  $\text{AgCl}(s)$  en  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . (b) Escriba la expresión de la  $K_{eq}$  de la reacción del inciso (a). (c) Con base en los datos termoquímicos del apéndice C y del principio de Le Châtelier, prediga si la solubilidad de  $\text{AgCl}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  aumenta o disminuye al aumentar la temperatura.

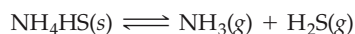
**15.72** La reacción hipotética  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$  se lleva a cabo en el sentido directo en un solo paso. El perfil de energía de la reacción se muestra en el dibujo. (a) ¿Cuál reacción, la directa o la inversa, es más rápida en el equilibrio? (b) ¿Esperaría usted que el equilibrio favoreciera a los reactivos, o a los productos? (c) En general, ¿cómo influiría un catalizador en el perfil de energía que se muestra? (d) ¿Cómo influiría un catalizador en la razón de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa? (e) ¿Cómo esperaría usted que cambiase la constante de equilibrio de la reacción al aumentar la temperatura?



Trayectoria de reacción

**[15.73]** Considere el equilibrio  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ , analizado en las ecuaciones de la 15.1 a la 15.5. Suponga que el único efecto de un catalizador en la reacción es reducir las energías de activación de las reacciones directa e inversa, como se muestra en la figura 15.16. Con base en la ecuación de Arrhenius (Sección 14.5), demuestre que la constante de equilibrio es la misma en la reacción catalizada que en la no catalizada.

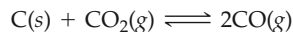
**[15.74]** A  $25^\circ\text{C}$  la reacción



tiene una  $K_{eq} = 0.120$ . Se carga un matraz con 0.300 g de  $\text{H}_2\text{S}(g)$  puro a  $25^\circ\text{C}$ . Después, se agrega  $\text{NH}_4\text{HS}$  sólido hasta que hay un exceso de sólido sin reaccionar. (a) ¿Cuál es la presión inicial de  $\text{H}_2\text{S}(g)$  en el matraz? (b) ¿Por qué no hay reacción hasta que se agrega  $\text{NH}_4\text{HS}$ ? (c) ¿Cuáles son las presiones parciales de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en el equilibrio? (d) ¿Cuál es la fracción molar de  $\text{H}_2\text{S}$  en la mezcla de

gases en el equilibrio? (e) ¿Cuál es la masa mínima de  $\text{NH}_4\text{HS}$ , en gramos, que se debe agregar al matraz para alcanzar el equilibrio?

**[15.75]** Escriba la expresión de la constante de equilibrio del siguiente equilibrio:

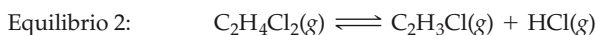
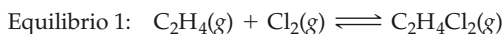


La tabla muestra los porcentajes molares relativos de  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{CO}(g)$  a una presión total de 1 atm y a varias temperaturas. Calcule el valor de  $K_{eq}$  a cada temperatura. ¿Es la reacción exotérmica o endotérmica? Explique su respuesta.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{CO}_2$ (mol %)	$\text{CO}$ (mol %)
850	6.23	93.77
950	1.32	98.68
1050	0.37	99.63
1200	0.06	99.94

**15.76** En la sección 11.5 se definió la presión de vapor de un líquido en términos de un equilibrio. (a) Escriba la ecuación que representa el equilibrio entre el agua líquida y el vapor de agua, así como la expresión de la  $K_{eq}$  correspondiente. (b) Con base en datos del apéndice B, indique el valor de la  $K_{eq}$  de esta reacción a  $30^\circ\text{C}$ . (c) ¿Cuál es el valor de la  $K_{eq}$  de cualquier líquido en equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal del líquido?

**[15.77]** El cloruro de polivinilo (PVC) es uno de los polímeros de mayor importancia en el comercio (Tabla 12.1). El PVC se fabrica polimerizando por adición el cloruro de vinilo ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ), un compuesto que se sintetiza a partir de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) mediante un proceso en dos etapas en el que intervienen los equilibrios siguientes:



El producto del Equilibrio 1 es 1,2-dicloroetano, un compuesto con un átomo de Cl unido a cada átomo de C. (a) Dibuje estructuras de Lewis de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ . ¿Cuáles son los órdenes del enlace C—C de estos dos compuestos? (b) Use entalpías de enlace medias (Tabla 8.4) para estimar los cambios de entalpía de los dos equilibrios. (c) ¿Cómo varía con la temperatura y el volumen el rendimiento de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  en el Equilibrio 1? (d) ¿Cómo varía con la temperatura y el volumen el rendimiento de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  en el Equilibrio 2? (e) Busque los puntos de ebullición normales del 1,2-dicloroetano y del cloruro de vinilo en una obra de consulta (por ejemplo, el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*). Con base en estos datos, proponga un diseño de reactor (análogo a la figura 15.13) que permita aumentar al máximo la cantidad de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  producido mediante los dos equilibrios.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 15.78** Usted puede elegir concentraciones iniciales de reactivos en la simulación **Equilibrio químico (Chemical Equilibrium, eCapítulo 15.1)**. (a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio de la reacción de la simulación. (b) Calcule el valor de la constante de equilibrio. (c) ¿Está desplazada esta reacción a la derecha, o a la izquierda?
- 15.79** Con base en la constante de equilibrio de la reacción de la simulación **Equilibrio químico (Chemical Equilibrium, eCapítulo 15.1)** calculada en la pregunta anterior, prediga las concentraciones de equilibrio de reactivos y productos si se parte de  $\text{Fe}^{3+}(ac)$   $0.0007\text{ M}$  y  $\text{SCN}^{-}(ac)$   $0.0004\text{ M}$ . Use la simulación para comprobar su respuesta.
- 15.80** El significado de la magnitud de una constante de equilibrio se ilustra en la simulación **Constante de equilibrio (Equilibrium Constant, eCapítulo 15.2)**. Seleccione la reacción  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  y efectúe varios experimentos con diversas concentraciones iniciales y constantes de equilibrio. Dado a que se favorecen los reactivos cuando  $K_{eq}$  es muy pequeña, ¿es posible capturar un valor muy pequeño de  $K_{eq}$  partir de sólo A (nada de B) y aun así tener sólo A en el equilibrio? Explique su respuesta.
- 15.81** En el ejercicio 15.26 se calculó la  $K_{eq}$  de la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ . (a) ¿Cuál de las reacciones de la simulación **Constante de equilibrio (Equilibrium Constant, eCapítulo 15.2)** representa mejor el equilibrio entre  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  y  $2\text{NO}(g)$ ? (b) Usando la simulación, capture el valor de la  $K_{eq}$  del ejercicio 15.26 y experimente con diversas concentraciones iniciales de reactivos y productos. ¿Puede seleccionar concentraciones iniciales de reactivos y productos tales que no se observen cambios de concentración? Explique su respuesta.
- 15.82** Considere las reacciones  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  y  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  de la simulación **Constante de equilibrio (Equilibrium Constant, eCapítulo 15.2)**. Suponga que tanto A como B son gaseosos;  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  es una reacción exotérmica, y  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  es endotérmica. Con respecto a ambas reacciones, indique el efecto que cada uno de los cambios siguientes tendría en el valor de  $K_{eq}$ , la concentración de B en el equilibrio y la velocidad de la reacción: (a) mayor temperatura; (b) mayor presión y (c) adición de un catalizador.

# Capítulo 16

## Equilibrios ácido-base

Las naranjas y otros frutos cítricos contienen ácido cítrico y ácido ascórbico (más conocido como vitamina C). Estos ácidos imparten a los frutos cítricos su característico sabor agrio.



- 16.1 Ácidos y bases: un breve repaso
- 16.2 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry
- 16.3 Autodisociación del agua
- 16.4 La escala de pH
- 16.5 Ácidos y bases fuertes
- 16.6 Ácidos débiles
- 16.7 Bases débiles
- 16.8 Relación entre  $K_a$  y  $K_b$
- 16.9 Propiedades ácido-base de las disoluciones de sales
- 16.10 Comportamiento ácido-base y estructura química
- 16.11 Ácidos y bases de Lewis

**LOS ÁCIDOS Y BASES** son importantes en numerosos procesos químicos que se llevan a cabo a nuestro alrededor, desde procesos industriales hasta biológicos, desde reacciones en el laboratorio hasta las de nuestro ambiente. El tiempo necesario para que un objeto inmerso en agua se corroa, la capacidad de un ambiente acuático para la supervivencia de peces y vida vegetal, el destino de los contaminantes arrastrados del aire por la lluvia, e incluso la velocidad de las reacciones que conservan nuestra vida dependen en grado crítico de la acidez o basicidad de las disoluciones. De hecho, una enorme porción de la química se comprende en términos de reacciones ácido-base.

Hemos encontrado ácidos y bases en múltiples ocasiones en capítulos anteriores. Por ejemplo, una parte del capítulo 4 se concentra en sus reacciones. Pero, ¿qué hace que una sustancia se comporte como ácido o como base? En este capítulo examinaremos una vez más los ácidos y las bases, estudiando con más detenimiento la forma de identificarlos y caracterizarlos. Al mismo tiempo, consideraremos su comportamiento no sólo en términos de su estructura y enlaces, sino además en términos de los equilibrios químicos en los que estas especies participan.

## ► Lo que veremos ◀

- Comenzaremos con un repaso de las definiciones de *ácido* y *base* que se presentaron en el capítulo 4 y conoceremos que éstas son las definiciones de *Arrhenius*.
- A continuación conoceremos las definiciones más generales de ácido y base de Brønsted-Lowry. Un ácido de Brønsted-Lowry es un *donador de protones*, y una base de Brønsted-Lowry es un *receptor de protones*.
- La *base conjugada* de un ácido de Brønsted-Lowry es lo que permanece después que el ácido ha donado un protón. Análogamente, el *ácido conjugado* de una base de Brønsted-Lowry es la especie que se forma cuando la base acepta un protón. Dos especies de este tipo que difieren una de otra únicamente en la presencia o ausencia de un protón se conocen en conjunto como un *par conjugado ácido-base*.
- La *autodisociación* del agua produce concentraciones pequeñas de iones hidronio e hidróxido en el agua pura. La *constante de equilibrio* de la autodisociación,  $K_w$ , define la relación entre las concentraciones de  $H_3O^+$  y  $OH^-$  en las disoluciones acuosas.
- La escala de pH sirve para describir la acidez o basicidad de una disolución.
- Los ácidos y bases *fuertes* son aquellos que se ionizan o disocian totalmente en disolución acuosa, en tanto que los ácidos y bases *débiles* se ionizan sólo parcialmente.
- Aprenderemos que la disociación de un ácido débil en agua es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio  $K_a$ , la cual permite calcular el pH de una disolución de un ácido débil.
- Análogamente, la disociación de una base débil en agua es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio  $K_b$ , la cual permite calcular el pH de una disolución de una base débil.
- Existe una relación constante,  $K_a \times K_b = K_w$ , entre la  $K_a$  y la  $K_b$  de cualquier par conjugado *ácido-base*. Esta relación permite determinar el pH de una disolución de una sal.
- A continuación se explora la relación entre la estructura química y el comportamiento ácido-base.
- Por último, se estudian las definiciones de ácido y base de *Lewis*. Un ácido de Lewis es un *receptor de electrones*, y una base de Lewis es un *donador de electrones*. Las definiciones de Lewis son más generales e incluyen las de Arrhenius o de Brønsted-Lowry.



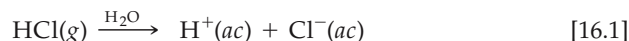
Ejercicios con el CD-ROM  
Introducción a los ácidos acuosos,  
Introducción a las bases acuosas  
(Introduction to Aqueous Acids,  
Introduction to Aqueous Bases)

## 16.1 Ácidos y bases: un breve repaso

Desde los inicios de la química experimental, los científicos han reconocido a los ácidos o las bases por sus propiedades características. Los ácidos tienen sabor agrio (por ejemplo, el ácido cítrico del jugo de limón) y hacen que ciertos tintes cambien de color (por ejemplo, el tornasol se vuelve rojo en contacto con los ácidos). De hecho, la palabra *ácido* proviene de la palabra latina *acidus*, que significa agrio o acre. Las bases, en cambio, tienen sabor amargo y son resbalosas al tacto (el jabón es un buen ejemplo). La palabra *base* proviene del latín *basis*, fundamento o apoyo, es decir, lo que está abajo.<sup>1</sup> Cuando se agregan bases a los ácidos, reducen o bajan la cantidad de ácido. De hecho, cuando se mezclan ácidos y bases en ciertas proporciones, sus propiedades características desaparecen por completo. ∞ (Sección 4.3)

Históricamente, los químicos han buscado correlacionar las propiedades de los ácidos y bases con su composición y su estructura molecular. Ya para 1830 era evidente que todos los ácidos contienen hidrógeno, pero no todas las sustancias hidrogenadas son ácidos. En la década de 1880 a 1890 el químico sueco Svante Arrhenius (1859–1927) vinculó el comportamiento de los ácidos con la presencia de iones  $H^+$ , y el comportamiento de las bases con la presencia de iones  $OH^-$  en solución acuosa. Arrhenius definió los ácidos como sustancias que producen iones  $H^+$  en agua, y las bases como sustancias que producen iones  $OH^-$  en agua. De hecho, las propiedades de las disoluciones acuosas de ácidos, como el sabor agrio, se deben al  $H^+(ac)$ , en tanto que las propiedades de las disoluciones acuosas de bases se deben al  $OH^-(ac)$ . Con el tiempo el concepto de ácidos y bases de Arrhenius terminó expresándose como sigue: *los ácidos son sustancias que, al disolverse en agua, aumentan la concentración de iones  $H^+$ . Análogamente, las bases son sustancias que, al disolverse en agua, aumentan la concentración de iones  $OH^-$ .*

El cloruro de hidrógeno es un ácido de Arrhenius. El cloruro de hidrógeno gaseoso es muy soluble en agua debido a su reacción química con ella, que produce iones  $H^+$  y  $Cl^-$  hidratados:



La disolución acuosa de HCl se conoce como ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico concentrado contiene alrededor de 37% de HCl en masa y es 12 M respecto al HCl.

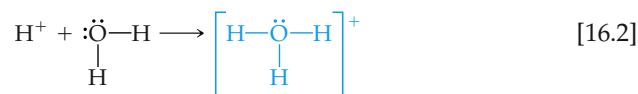
El hidróxido de sodio es una base de Arrhenius. Debido a que el NaOH es un compuesto iónico, se disocia en iones  $Na^+$  y  $OH^-$  cuando se disuelve en agua y, por consiguiente, libera iones  $OH^-$  a la disolución.

## 16.2 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

El concepto de ácidos y bases de Arrhenius, aunque útil, tiene limitaciones. Una de ellas es que está restringido a disoluciones acuosas. En 1923 el químico danés Johannes Brønsted (1879–1947) y el químico inglés Thomas Lowry (1874–1936) propusieron una definición más general de ácidos y bases. Su concepto se basa en el hecho de que las reacciones ácido-base implican la transferencia de iones  $H^+$  de una sustancia a otra.

### El ion $H^+$ en agua

En la ecuación 16.1 se muestra la disociación del cloruro de hidrógeno en agua, que forma  $H^+(ac)$ . *Un ion  $H^+$  es simplemente un protón sin electrón de valencia a su alrededor.* Esta pequeña partícula con carga positiva interactúa fuertemente con los pares electrónicos desapareados de las moléculas de agua para formar iones hidrógeno hidratados. Por ejemplo, la interacción de un protón con una molécula de agua forma el **ion hidronio**,  $H_3O^+(ac)$ :



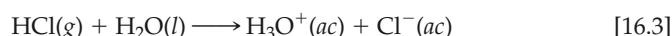
<sup>1</sup> N. de la R. T. El vocablo “base” proviene del inglés antiguo que significa “ir hacia abajo” (aun los ingleses emplean la palabra “debase” (devaluar), en este sentido, para dar a entender la depreciación de algo.

La formación de iones hidronio es uno de los aspectos complejos de la interacción del ion  $\text{H}^+$  con agua líquida. De hecho, el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  forma puentes de hidrógeno con otras moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  para generar aglomerados más grandes de iones hidrógeno hidratados, como  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  y  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  (Figura 16.1 ►).

Los químicos usan los símbolos  $\text{H}^+$  (*ac*) y  $\text{H}_3\text{O}^+$  (*ac*) indistintamente para representar lo mismo: el protón hidratado al que se deben las propiedades características de las disoluciones acuosas de ácidos. Suele emplearse el ion  $\text{H}^+$  (*ac*) para simplificar y por conveniencia, como en la ecuación 16.1. Sin embargo, el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  (*ac*) es la representación más cercana a la realidad.

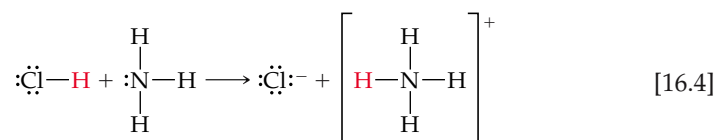
### Reacciones de transferencia de protones

Si se examina con detenimiento la reacción que ocurre al disolver  $\text{HCl}$  en agua, se encuentra que la molécula de  $\text{HCl}$  transfiere en efecto un ion  $\text{H}^+$  (un protón) a una molécula de agua, como se indica en la figura 16.2 ▼. Por tanto, podemos imaginar que la reacción ocurre entre una molécula de  $\text{HCl}$  y una molécula de agua para formar iones hidronio y cloruro:

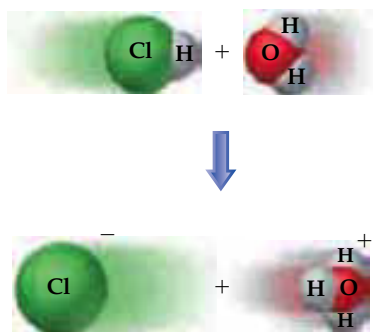


Brønsted y Lowry propusieron definir los ácidos y bases en términos de su capacidad para transferir protones. Según su definición, *un ácido es una sustancia (molécula o ion) capaz de donar un protón a otra sustancia*. Análogamente, *una base es una sustancia capaz de aceptar un protón*. Así pues, cuando se disuelve  $\text{HCl}$  en agua (Ecuación 16.3), el  $\text{HCl}$  actúa como **ácido de Brønsted–Lowry** (dona un protón al  $\text{H}_2\text{O}$ ), y el  $\text{H}_2\text{O}$  actúa como una **base de Brønsted–Lowry** (acepta un protón del  $\text{HCl}$ ).

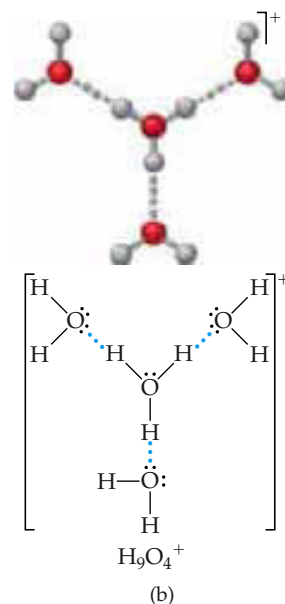
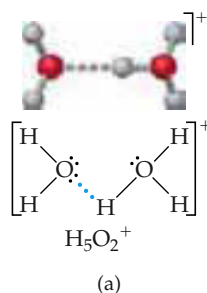
En virtud de que el concepto de Brønsted–Lowry pone énfasis en la transferencia de protones, también se aplica a reacciones que no se llevan a cabo en disolución acuosa. En la reacción entre  $\text{HCl}$  y  $\text{NH}_3$ , por ejemplo, se transfiere un protón del ácido  $\text{HCl}$  a la base  $\text{NH}_3$ :



Esta reacción se lleva a cabo en fase gaseosa. La película opaca que se forma en las ventanas de los laboratorios de química general y en el material de vidrio del laboratorio es principalmente  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido producto de la reacción entre  $\text{HCl}$  y  $\text{NH}_3$  (Figura 16.3 ▼).



▲ **Figura 16.2** Cuando se transfiere un protón de  $\text{HCl}$  al  $\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{HCl}$  actúa como el ácido de Brønsted–Lowry, y el  $\text{H}_2\text{O}$ , como la base de Brønsted–Lowry.

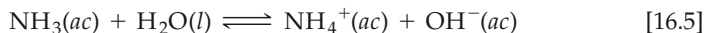


▲ **Figura 16.1** Estructuras de Lewis y modelos moleculares de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  y  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Se tienen sólidos indicios experimentales de la existencia de estas dos especies.



▲ **Figura 16.3** El  $\text{HCl}(g)$  que escapa del ácido clorhídrico concentrado y el  $\text{NH}_3(g)$  que escapa del amoníaco acuoso (aquí rotulado como hidróxido de amonio) se combinan para formar una niebla blanca de  $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ .

Considérese otro ejemplo para comparar la relación entre las definiciones de Arrhenius y de Brønsted-Lowry de los ácidos y bases: una disolución acuosa de amoníaco, donde se establece el siguiente equilibrio:



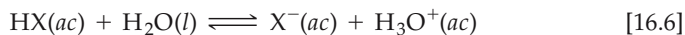
El amoníaco es una base de Arrhenius porque su adición al agua origina un aumento en la concentración de  $\text{OH}^-(ac)$ . Es una base de Brønsted-Lowry porque acepta un protón del  $\text{H}_2\text{O}$ . La molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  de la ecuación 16.5 actúa como ácido de Brønsted-Lowry porque dona un protón a la molécula de  $\text{NH}_3$ .

Un ácido y una base siempre actúan conjuntamente para transferir un protón. En otras palabras, una sustancia puede funcionar como ácido sólo si otra sustancia se comporta simultáneamente como base. Para ser ácido de Brønsted-Lowry, una molécula o ion debe tener un átomo de hidrógeno que pueda perder como ion  $\text{H}^+$ . Para ser base de Brønsted-Lowry, una molécula o ion debe tener un par solitario de electrones para enlazar el ion  $\text{H}^+$ .

Ciertas sustancias actúan como ácido en una reacción y como base en otra. Por ejemplo, el  $\text{H}_2\text{O}$  es una base de Brønsted-Lowry en su reacción con  $\text{HCl}$  (Ecuación 16.3) y un ácido de Brønsted-Lowry en su reacción con  $\text{NH}_3$  (Ecuación 16.5). Una sustancia capaz de actuar ya sea como ácido o como base es **anfótera**. Una sustancia anfótera actúa como base cuando se combina con algo más fuertemente ácido que ella, y como ácido cuando se combina con algo más fuertemente básico que ella.

### Pares conjugados ácido-base

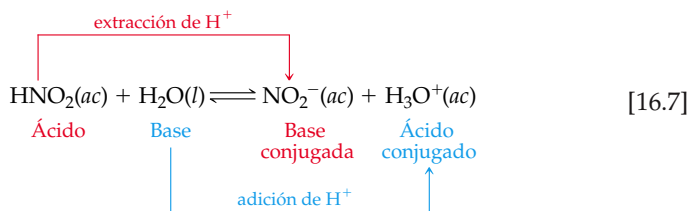
En todo equilibrio ácido-base hay transferencias de protones tanto en la reacción directa (hacia la derecha) como en la inversa (hacia la izquierda). Por ejemplo, considérese la reacción de un ácido, que denotaremos como  $\text{HX}$ , con agua.



En la reacción directa  $\text{HX}$  dona un protón al  $\text{H}_2\text{O}$ . Por tanto,  $\text{HX}$  es el ácido de Brønsted-Lowry, y  $\text{H}_2\text{O}$  es la base de Brønsted-Lowry. En la reacción inversa el  $\text{H}_3\text{O}^+$  dona un protón al ion  $\text{X}^-$ , de modo que  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ácido y  $\text{X}^-$  es la base. Cuando el ácido  $\text{HX}$  dona un protón, queda una sustancia,  $\text{X}^-$ , capaz de actuar como base. Análogamente, cuando  $\text{H}_2\text{O}$  actúa como base, genera  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que actúa como ácido.

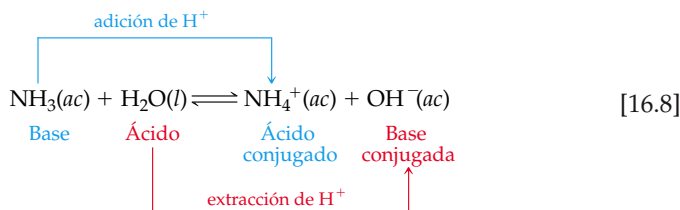
Un ácido y una base como  $\text{HX}$  y  $\text{X}^-$ , que difieren sólo en la presencia o ausencia de un protón, constituyen un **par conjugado ácido-base**.\* Todo ácido tiene una **base conjugada**, que se forma quitando un protón al ácido. Por ejemplo,  $\text{OH}^-$  es la base conjugada de  $\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{X}^-$  es la base conjugada de  $\text{HX}$ . De forma análoga, toda base tiene un **ácido conjugado** asociado a ella, que se forma agregando un protón a la base. Así, por ejemplo,  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ácido conjugado de  $\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{HX}$  es el ácido conjugado de  $\text{X}^-$ .

En toda reacción ácido-base (de transferencia de protones) se identifican dos conjuntos de pares conjugados ácido-base. Por ejemplo, considérese la reacción entre el ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) y el agua:



\* La palabra conjugado significa "unido formando un par".

Análogamente, en la reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Ecuación 16.5) se tiene



### EJERCICIO TIPO 16.1

(a) ¿Cuál es la base conjugada de cada uno de los ácidos siguientes:  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{PH}_4^+$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ?

(b) ¿Cuál es el ácido conjugado de cada una de las bases siguientes:  $\text{CN}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ?

#### Solución

**Análisis:** Se pide dar la base conjugada de cada especie de una serie y el ácido conjugado de cada especie de otra serie.

**Estrategia:** La base conjugada de una sustancia es simplemente la sustancia original menos un protón, y el ácido conjugado de una sustancia es la sustancia original que tiene un protón.

**Resolución:** (a)  $\text{HClO}_4$  menos un protón ( $\text{H}^+$ ) es  $\text{ClO}_4^-$ . Las otras bases conjugadas son  $\text{HS}^-$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . (b)  $\text{CN}^-$  más un protón ( $\text{H}^+$ ) es  $\text{HCN}$ . Los otros ácidos conjugados son  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Adviértase que el ion hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) es anfótero: actúa ya sea como ácido o como base.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la fórmula del ácido conjugado de cada una de las especies siguientes:  $\text{HSO}_3^-$ ;  $\text{F}^-$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{CO}$ .

**Respuestas:**  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{HF}$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCO}^+$

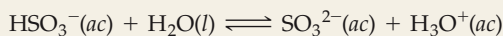
### EJERCICIO TIPO 16.2

El ion hidrogenosulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) es anfótero. (a) Escriba una ecuación de la reacción de  $\text{HSO}_3^-$  con agua en la que el ion actúa como ácido. (b) Escriba una ecuación de la reacción de  $\text{HSO}_3^-$  con agua en la que el ion actúa como base. En ambos casos identifique los pares conjugados ácido-base.

#### Solución

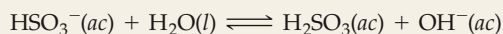
**Análisis y estrategia:** Se pide escribir dos ecuaciones que representen reacciones entre  $\text{HSO}_3^-$  y agua, una en la que  $\text{HSO}_3^-$  done un protón al agua y actúe, por tanto, como ácido de Brønsted–Lowry, y otra donde  $\text{HSO}_3^-$  acepte un protón del agua y actúe por tanto como base. También se pide identificar los pares conjugados de cada ecuación.

**Resolución:** (a)



Los pares conjugados de esta ecuación son  $\text{HSO}_3^-$  (ácido) y  $\text{SO}_3^{2-}$  (base conjugada); y  $\text{H}_2\text{O}$  (base) y  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ácido conjugado).

(b)



Los pares conjugados de esta ecuación son  $\text{H}_2\text{O}$  (ácido) y  $\text{OH}^-$  (base conjugada); y  $\text{HSO}_3^-$  (base) y  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (ácido conjugado).

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Cuando se disuelve óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) en agua, la disolución se torna básica debido a la reacción del ion óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) con el agua. Escriba la reacción que se lleva a cabo e identifique los pares conjugados ácido-base.

**Respuesta:**  $\text{O}^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{OH}^-(ac) + \text{OH}^-(ac)$ .  $\text{OH}^-$  es el ácido conjugado de la base  $\text{O}^{2-}$ .  $\text{OH}^-$  es también la base conjugada del ácido  $\text{H}_2\text{O}$ .



### Fuerza relativa de ácidos y bases

Ciertos ácidos son mejores donadores de protones que otros; asimismo, ciertas bases son mejores receptores de protones que otras. Si ordenamos los ácidos según su capacidad para donar un protón, encontraremos que cuanto más fácilmente una sustancia cede un protón, con tanta mayor dificultad acepta un protón su base conjugada. Análogamente, cuanto más fácilmente una base acepta un protón, con tanta mayor dificultad cede un protón su ácido conjugado. En otras palabras: *cuanto más fuerte es el ácido, tanto más débil es su base conjugada; cuanto más fuerte es la base, tanto más débil es su ácido conjugado*. Por consiguiente, si se tiene una idea de la fuerza de un ácido (su capacidad para donar protones), también se tiene acerca de la fuerza de su base conjugada (su capacidad para aceptar protones).

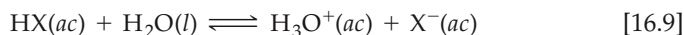
En la figura 16.4 ▼ se ilustra la relación inversa entre la fuerza de los ácidos y la fuerza de sus bases conjugadas. Aquí hemos agrupado los ácidos y bases en tres categorías amplias, de acuerdo con su comportamiento en agua.

1. Los *ácidos fuertes* transfieren totalmente sus protones al agua y no quedan moléculas sin disociar en disolución. ∞ (Sección 4.3) Sus bases conjugadas tienen una tendencia insignificante a protonarse (extraer protones) en disolución acuosa.
2. Los *ácidos débiles* se disocian sólo parcialmente en disolución acuosa y, por tanto, existen como una mezcla del ácido en la que una parte se encuentra como especie molecular y la otra como especie disociada. Las bases conjugadas de los ácidos débiles muestran poca capacidad para quitar protones al agua. (Las bases conjugadas de ácidos débiles son bases débiles.)
3. Las sustancias con *acidez despreciable* son aquéllas que, como el CH<sub>4</sub>, contienen hidrógeno pero no manifiestan comportamiento ácido en agua. Sus bases conjugadas son bases fuertes que reaccionan totalmente con el agua, tomando protones de las moléculas de agua para formar iones OH<sup>-</sup>.

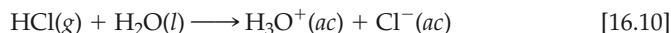
► **Figura 16.4** Fuerza relativa de algunos pares conjugados ácido-base comunes, listados en posiciones opuestas una de otra en las columnas.

	ÁCIDO	BASE	
Disociado al 100% en H <sub>2</sub> O	HCl	Cl <sup>-</sup>	Despreciable
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Aumenta la fuerza del ácido ↑	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (ac)	H <sub>2</sub> O	Aumenta la fuerza de la base ↓
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HF	F <sup>-</sup>	
	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
Despreciable	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	Fuerte
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	
	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Protonada al 100% en H <sub>2</sub> O

Cabe pensar que las reacciones de transferencia de protones están gobernadas por la capacidad relativa de dos bases para extraer protones. Por ejemplo, considérese la transferencia de protones que ocurre cuando un ácido HX se disuelve en agua:



Si  $\text{H}_2\text{O}$  (la base de la reacción directa) es una base más fuerte que  $\text{X}^-$  (la base conjugada de HX), entonces  $\text{H}_2\text{O}$  extraerá el protón de HX para formar  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{X}^-$ . En consecuencia, el equilibrio estará desplazado a la derecha. Esto describe el comportamiento de un ácido fuerte en agua. Por ejemplo, cuando se disuelve HCl en agua, la disolución se compone casi en su totalidad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , con una concentración insignificante de moléculas de HCl.



El  $\text{H}_2\text{O}$  es una base más fuerte que  $\text{Cl}^-$  (Figura 16.4); por tanto, el  $\text{H}_2\text{O}$  recibe un protón para convertirse en ion hidronio.

Cuando  $\text{X}^-$  es una base más fuerte que  $\text{H}_2\text{O}$ , el equilibrio se desplaza a la izquierda. Esta situación se presenta cuando HX es un ácido débil. Por ejemplo, una disolución acuosa de ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) se compone principalmente de moléculas de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , con sólo un número relativamente pequeño de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ .



$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  es una base más fuerte que  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 16.4) y, por consiguiente, recibe un protón del  $\text{H}_3\text{O}^+$ . De estos ejemplos se concluye que *en toda reacción ácido-base la posición del equilibrio favorece la transferencia del protón a la base más fuerte.*

### EJERCICIO TIPO 16.3

Con respecto a la siguiente reacción de transferencia de protones prediga, con base en la figura 16.4, si el equilibrio está desplazado predominantemente a la izquierda o a la derecha:

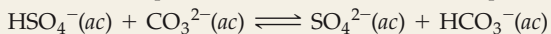


#### Solución

**Análisis:** Se pide predecir si el equilibrio que se muestra está desplazado a la derecha, en favor de los productos, o a la izquierda, en favor de los reactivos.

**Estrategia:** Se trata de una reacción de transferencia de protones, y la posición del equilibrio favorecerá que el protón se transfiera hacia la base más fuerte de las dos. Las dos bases de la ecuación son  $\text{CO}_3^{2-}$ , la base de la reacción directa, tal como está escrita, y  $\text{SO}_4^{2-}$ , la base conjugada de  $\text{HSO}_4^-$ . Podemos localizar las posiciones relativas de estas dos bases en la figura 16.4 para saber cuál es la base más fuerte.

**Resolución:** El  $\text{CO}_3^{2-}$  aparece más abajo en la columna derecha de la figura 16.4; por tanto, es una base más fuerte que el  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por consiguiente, el  $\text{CO}_3^{2-}$  recibirá preferentemente el protón para convertirse en  $\text{HCO}_3^-$ , en tanto que el  $\text{SO}_4^{2-}$  permanecerá prácticamente sin protonar. El equilibrio resultante estará desplazado a la derecha, en favor de los productos.

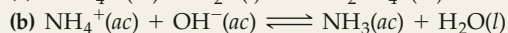
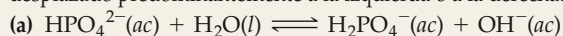


Ácido	Base	Base conjugada	Ácido conjugado
-------	------	-------------------	--------------------

**Comentario:** De los dos ácidos de la ecuación,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ , el más fuerte cede un protón y el más débil conserva el suyo. Por tanto, el equilibrio favorece el sentido en el que el protón se separa del ácido más fuerte y se une a la base más fuerte. En otras palabras, la reacción favorece el consumo del ácido más fuerte y de la base más fuerte, y la formación del ácido más débil y la base más débil.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

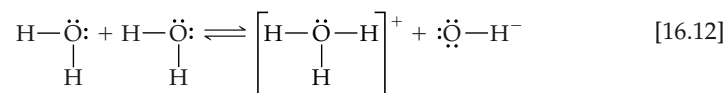
Con respecto a las siguientes reacciones prediga, con base en la figura 16.4, si el equilibrio está desplazado predominantemente a la izquierda o a la derecha:



**Respuestas:** (a) izquierda; (b) derecha

## 16.3 Autodisociación del agua

Una de las propiedades químicas más importantes del agua es su capacidad para actuar ya sea como ácido o como base de Brønsted, según las circunstancias. En presencia de un ácido, el agua actúa como receptor de protones; en presencia de una base, el agua actúa como donador de protones. De hecho, una molécula de agua puede donar un protón a otra molécula de agua:



Este proceso se conoce como la **autodisociación** del agua. Ninguna molécula individual permanece ionizada mucho tiempo; las reacciones son sumamente rápidas en ambos sentidos. A temperatura ambiente sólo alrededor de dos de cada  $10^9$  moléculas están ionizadas en un momento dado. Así pues, el agua pura se compone casi en su totalidad de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , y es muy mala conductora de la electricidad. No obstante, la autodisociación del agua es muy importante, como pronto veremos.

### Producto iónico del agua

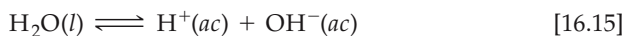
Dado que la autodisociación del agua (Ecuación 16.12) es un proceso de equilibrio, se puede escribir de ella la siguiente expresión de constante de equilibrio:

$$K_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad [16.13]$$

Puesto que esta expresión de constante de equilibrio se refiere específicamente a la autodisociación del agua, se emplea el símbolo  $K_w$  para denotar la constante de equilibrio conocida como la **constante del producto iónico** del agua. A  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_w$  es igual a  $1.0 \times 10^{-14}$ . Así pues,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)} \quad [16.14]$$

Debido a que el protón hidratado se representa indistintamente como  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{H}_3\text{O}^+(ac)$ , la reacción de autodisociación del agua también se puede escribir como



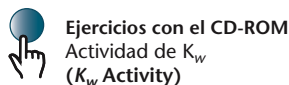
Asimismo, la expresión de  $K_w$  se puede escribir en términos ya sea de  $\text{H}_3\text{O}^+$  o de  $\text{H}^+$ , y  $K_w$  tiene el mismo valor en ambos casos:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)} \quad [16.16]$$

Esta expresión de la constante de equilibrio y el valor de  $K_w$  a  $25^\circ\text{C}$  son sumamente importantes, y es necesario saberlos de memoria.

Lo que confiere a la ecuación 16.16 su especial utilidad es que es aplicable no sólo al agua pura, sino a cualquier disolución acuosa. Aunque al equilibrio entre  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{OH}^-(ac)$ , al igual que a otros equilibrios iónicos, le afecta en alguna medida la presencia de iones adicionales en disolución, se acostumbra pasar por alto estos efectos iónicos, salvo en los trabajos que exigen una exactitud excepcional. Por consiguiente, la ecuación 16.16 se considera válida para cualquier disolución acuosa diluida, y se usa para calcular ya sea  $[\text{H}^+]$  (si se conoce  $[\text{OH}^-]$ ) o  $[\text{OH}^-]$  (si se conoce  $[\text{H}^+]$ ).

De una disolución en la que  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  se dice que es *neutra*. En casi todas las disoluciones las concentraciones de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  no son iguales. A medida que la concentración de uno de estos iones aumenta, la concentración del otro debe disminuir para que el producto de ambas concentraciones sea igual a  $1.0 \times 10^{-14}$ . En las disoluciones ácidas  $[\text{H}^+]$  es mayor que  $[\text{OH}^-]$ . En las disoluciones básicas  $[\text{OH}^-]$  es mayor que  $[\text{H}^+]$ .



Ejercicios con el CD-ROM  
Actividad de  $K_w$   
( $K_w$  Activity)

**EJERCICIO TIPO 16.4**

Calcule los valores de  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  en una disolución neutra a  $25^\circ C$ .

**Solución**

**Análisis:** Se pide hallar las concentraciones de iones hidronio e hidróxido en una disolución neutra a  $25^\circ C$ .

**Estrategia:** Se usará la ecuación 16.16 y el hecho de que, por definición,  $[H^+] = [OH^-]$  en una disolución neutra.

**Resolución:** Sea  $x$  la concentración de  $[H^+]$  y de  $[OH^-]$  en disolución neutra. Esto da

$$[H^+][OH^-] = (x)(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-7} M = [H^+] = [OH^-]$$

En una disolución ácida  $[H^+]$  es mayor que  $1.0 \times 10^{-7} M$ ; en una disolución básica  $[H^+]$  es menor que  $1.0 \times 10^{-7} M$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Indique si las disoluciones que tienen las concentraciones de iones siguientes son neutras, ácidas o básicas: **(a)**  $[H^+] = 4 \times 10^{-9} M$ ; **(b)**  $[OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$ ; **(c)**  $[OH^-] = 7 \times 10^{-13} M$ .

**Respuestas:** **(a)** básica; **(b)** neutra; **(c)** ácida

**EJERCICIO TIPO 16.5**

Calcule la concentración de  $H^+(ac)$  en **(a)** una disolución donde  $[OH^-]$  es  $0.010 M$ ; **(b)** una disolución donde  $[OH^-]$  es  $1.8 \times 10^{-9} M$ . *Nota:* En este problema y en todos los que siguen se supondrá, a menos que se indique otra cosa, que la temperatura es de  $25^\circ C$ .

**Solución**

**Análisis:** Se pide calcular la concentración de ion hidronio en una disolución acuosa cuya concentración de hidróxido se conoce.

**Estrategia:** De la expresión de la constante de equilibrio y con base en el valor de  $K_w$ , se despejará cada concentración desconocida.

**Resolución:** **(a)** De la ecuación 16.16 se tiene que

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.010} = 1.0 \times 10^{-12} M$$

Esta disolución es básica porque  $[OH^-] > [H^+]$ .

**(b)** En este caso

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-9}} = 5.0 \times 10^{-6} M$$

La disolución es ácida porque  $[H^+] > [OH^-]$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la concentración de  $OH^-(ac)$  en una disolución en la que **(a)**  $[H^+] = 2 \times 10^{-6} M$ ; **(b)**  $[H^+] = [OH^-]$ ; **(c)**  $[H^+] = 100 \times [OH^-]$ .

**Respuestas:** **(a)**  $5 \times 10^{-9} M$ ; **(b)**  $1.0 \times 10^{-7} M$ ; **(c)**  $1.0 \times 10^{-8} M$

## 16.4 La escala de pH

La concentración molar de  $H^+(ac)$  en una disolución acuosa es por lo común muy pequeña. En consecuencia, y por comodidad,  $[H^+]$  se expresa habitualmente en términos del **pH**, que es el logaritmo negativo de base 10 de  $[H^+]$ .\*

$$pH = -\log[H^+] \quad [16.17]$$

\* Debido a que  $[H^+]$  y  $[H_3O^+]$  se emplean indistintamente, a veces el pH aparece definido como  $-\log[H_3O^+]$ .

Si necesita repasar el uso de logaritmos, vea el apéndice A.

La ecuación 16.17 permite calcular el pH de una disolución neutra a 25°C (es decir, una en la que  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ ):

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = -(-7.00) = 7.00$$

El pH de una disolución neutra es de 7.00 a 25°C.

¿Qué le ocurre al pH de una disolución cuando ésta se acidifica? Una disolución ácida es aquella en la que  $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} M$ . Debido al signo negativo de la ecuación 16.17, el pH disminuye conforme  $[H^+]$  aumenta. Por ejemplo, el pH de una disolución ácida en la que  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} M$  es

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = -(-3.00) = 3.00$$

A 25°C el pH de una disolución ácida es menor que 7.00.

También se puede calcular el pH de una disolución básica, donde  $[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7} M$ . Supóngase que  $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-3} M$ . Podemos emplear la ecuación 16.16 para calcular la  $[H^+]$  de esta disolución, y la ecuación 16.17 para calcular el pH:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^{-12} M$$

$$\text{pH} = -\log(5.0 \times 10^{-12}) = 11.30$$

A 25°C el pH de una disolución básica es mayor que 7.00. En la tabla 16.1 ▼ se resumen las relaciones entre  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  y pH.

En la figura 16.5 ► se muestran los valores característicos de pH de varias disoluciones conocidas. Adviértase que un cambio de  $[H^+]$  por un factor de 10 origina un cambio de pH de 1. Así, por ejemplo, una disolución de pH 6 tiene una concentración de  $H^+(ac)$  10 veces mayor que una disolución de pH 7.

Se podría pensar que cuando  $[H^+]$  es muy pequeña, como en algunos de los ejemplos de la figura 16.5, carecería de importancia. Nada más lejos de la verdad. Si  $[H^+]$  es parte de una ecuación cinética de velocidad, entonces un cambio de concentración altera la velocidad. ∞ (Sección 14.3) Así, por ejemplo, si la ecuación de velocidad es de primer orden respecto a  $[H^+]$ , duplicar esta concentración aumenta al doble la velocidad aun cuando el cambio sea tan sólo de  $1 \times 10^{-7} M$  a  $2 \times 10^{-7} M$ . En los sistemas biológicos muchas reacciones implican transferencias de protones y su velocidad depende de  $[H^+]$ . Debido a que la velocidad de estas reacciones es decisiva, el pH de los líquidos biológicos debe mantenerse dentro de límites estrechos. Por ejemplo, la sangre humana tiene un intervalo normal de pH de 7.35 a 7.45. Si el pH se aparta mucho de este estrecho intervalo, la consecuencia puede ser una enfermedad o incluso la muerte.

Una forma conveniente de estimar el pH es el uso de las concentraciones de  $H^+$  “de referencia” de la figura 16.5, en las cuales  $[H^+] = 1 \times 10^{-x}$ , donde  $x$  es un número entero de 0 a 14. Cuando  $[H^+]$  es una de esas concentraciones de referencia, el pH es simplemente el valor de pH correspondiente:  $x$ . Cuando  $[H^+] = 1 \times 10^{-4}$ , por ejemplo, el pH es simplemente 4. Cuando  $[H^+]$  queda entre dos concentraciones de referencia, el pH se hallará entre los dos valores de pH correspondientes. Considérese una disolución que es 0.050 M respecto a  $H^+$ . Como 0.050 (es decir,  $5.0 \times 10^{-2}$ ) es mayor que  $1.0 \times 10^{-2}$  y menor que  $1.0 \times 10^{-1}$ , se estima un pH entre 2.00 y 1.00. El pH calculado mediante la ecuación 16.17 es de 1.30.

**TABLA 16.1** Relación entre  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  y pH a 25°C

Tipo de disolución	$[H^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	Valor de pH
Ácida	$> 1.0 \times 10^{-7}$	$< 1.0 \times 10^{-7}$	$< 7.00$
Neutro	$= 1.0 \times 10^{-7}$	$= 1.0 \times 10^{-7}$	$= 7.00$
Básica	$< 1.0 \times 10^{-7}$	$> 1.0 \times 10^{-7}$	$> 7.00$

	$[H^+]$ (M)	pH	pOH	$[OH^-]$ (M)
	$1 (1 \times 10^{-0})$	0.0	14.0	$1 \times 10^{-14}$
Jugo gástrico	$1 \times 10^{-1}$	1.0	13.0	$1 \times 10^{-13}$
Jugo de limón	$1 \times 10^{-2}$	2.0	12.0	$1 \times 10^{-12}$
Cola, vinagre	$1 \times 10^{-3}$	3.0	11.0	$1 \times 10^{-11}$
Vino				
Tomates	$1 \times 10^{-4}$	4.0	10.0	$1 \times 10^{-10}$
Plátano				
Café negro	$1 \times 10^{-5}$	5.0	9.0	$1 \times 10^{-9}$
Lluvia				
Saliva	$1 \times 10^{-6}$	6.0	8.0	$1 \times 10^{-8}$
Leche				
Sangre humana, lágrimas	$1 \times 10^{-7}$	7.0	7.0	$1 \times 10^{-7}$
Clara de huevo, agua de mar				
Bicarbonato de sodio	$1 \times 10^{-8}$	8.0	6.0	$1 \times 10^{-6}$
Bórax	$1 \times 10^{-9}$	9.0	5.0	$1 \times 10^{-5}$
Leche de magnesia	$1 \times 10^{-10}$	10.0	4.0	$1 \times 10^{-4}$
Agua de cal				
Amoniaco doméstico	$1 \times 10^{-11}$	11.0	3.0	$1 \times 10^{-3}$
Blanqueador doméstico	$1 \times 10^{-12}$	12.0	2.0	$1 \times 10^{-2}$
NaOH, 0.1 M	$1 \times 10^{-13}$	13.0	1.0	$1 \times 10^{-1}$
	$1 \times 10^{-14}$	14.0	0.0	$1 (1 \times 10^{-0})$

◀ **Figura 16.5** Concentraciones de  $H^+$  y valores de pH de algunas sustancias comunes a 25°C. El pH y el pOH se pueden estimar mediante las concentraciones de referencia de  $H^+$  y  $OH^-$ .



Ejercicios con el CD-ROM  
Estimación del pH  
(pH Estimation)

### EJERCICIO TIPO 16.6

Calcule los valores de pH de las dos disoluciones que se describen en el EJERCICIO TIPO 16.5.

#### Solución

**Análisis:** Se pide determinar el pH de disoluciones acuosas de las que ya se ha calculado  $[H^+]$ .

**Estrategia:** Los puntos de referencia de la figura 16.5 permiten determinar el pH del inciso (a) y estimar el pH del inciso (b). Después se calcula el pH del inciso (b) mediante la ecuación 16.17.

**Resolución:** (a) En el primer caso se encontró que  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-12} M$ . Aunque se puede usar la ecuación 16.17 para hallar el pH,  $1.0 \times 10^{-12} M$  es uno de los puntos de referencia de la figura 16.5, lo cual permite determinar el pH sin cálculos formales.

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-12}) = -(-12.00) = 12.00$$

La regla para el uso de cifras significativas con logaritmos es que *el número de posiciones decimales del logaritmo es igual al número de cifras significativas del número original* (véase el Apéndice A). Puesto que  $1.0 \times 10^{-12}$  tiene dos cifras significativas, el pH tiene dos posiciones decimales: 12.00.

(b) En el segundo caso,  $[H^+] = 5.6 \times 10^{-6} M$ . Antes de efectuar el cálculo, conviene estimar el pH. Para ello, se advierte que  $[H^+]$  está entre  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-5}$ .

$$1 \times 10^{-6} < 5.6 \times 10^{-6} < 1 \times 10^{-5}$$

Por tanto, es de esperar que el pH esté entre 6.0 y 5.0. Se calcula el pH mediante la ecuación 16.17.

$$\text{pH} = -\log(5.6 \times 10^{-6} M) = 5.25$$

**Comprobación:** Después de calcular el pH, es útil compararlo con la estimación previa. En este caso el pH está entre 6 y 5, como se esperaba. Si el pH y la estimación no hubiesen coincidido, habría que reconsiderar el cálculo o la estimación, o ambas cosas. Adviértase que, si bien  $[H^+]$  está a medio camino entre las dos concentraciones de referencia, el pH calculado no está a la mitad del camino entre los dos valores de pH correspondientes. Esto se debe a que la escala de pH es logarítmica, no lineal.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) En una muestra de jugo de limón  $[H^+]$  es de  $3.8 \times 10^{-4} M$ . ¿Cuál es el pH? (b) Una disolución común para limpiar ventanas tiene una  $[H^+]$  de  $5.3 \times 10^{-9} M$ . ¿Cuál es el pH?

**Respuestas:** (a) 3.42; (b) 8.28

**EJERCICIO TIPO 16.7**

Una muestra de jugo de manzana recién extraído tiene un pH de 3.76. Calcule  $[H^+]$ .

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Es necesario calcular  $[H^+]$  a partir del pH. Se usará la ecuación 16.17 para el cálculo, pero antes se estimará  $[H^+]$  con base en los puntos de referencia de la figura 16.5.

**Resolución:** Dado que el pH está entre 3.0 y 4.0, sabemos que  $[H^+]$  estará entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4} M$ . De la ecuación 16.17,

$$pH = -\log[H^+] = 3.76$$

Por tanto,

$$\log[H^+] = -3.76$$

Para hallar  $[H^+]$  es necesario calcular el *antilogaritmo* de  $-3.76$ . Las calculadoras científicas tienen una función antilog (a veces indicada como INV log o  $10^x$ ) que permite efectuar el cálculo:

$$[H^+] = \text{antilog}(-3.76) = 10^{-3.76} = 1.7 \times 10^{-4} M$$

Consulte el manual del usuario de su calculadora para saber cómo efectuar la operación antilog. El número de cifras significativas de  $[H^+]$  es de dos, porque el número de posiciones decimales del pH es de dos.

**Comprobación:** La  $[H^+]$  calculada está entre los límites estimados.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Una disolución preparada disolviendo una tableta antiácida tiene un pH de 9.18. Calcule  $[H^+]$ .

**Respuesta:**  $[H^+] = 6.6 \times 10^{-10} M$

**Otras escalas "p"**

El logaritmo negativo es también un medio conveniente para expresar la magnitud de otras cantidades pequeñas. Se sigue la convención de que el logaritmo negativo de una cantidad se designa como p (cantidad). Por ejemplo, la concentración de  $OH^-$  se puede expresar como pOH:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad [16.18]$$

Tomando el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación 16.16,

$$-\log[H^+] + (-\log[OH^-]) = -\log K_w \quad [16.19]$$

se obtiene la útil expresión siguiente:

$$pH + pOH = 14 \text{ (a } 25^\circ C) \quad [16.20]$$

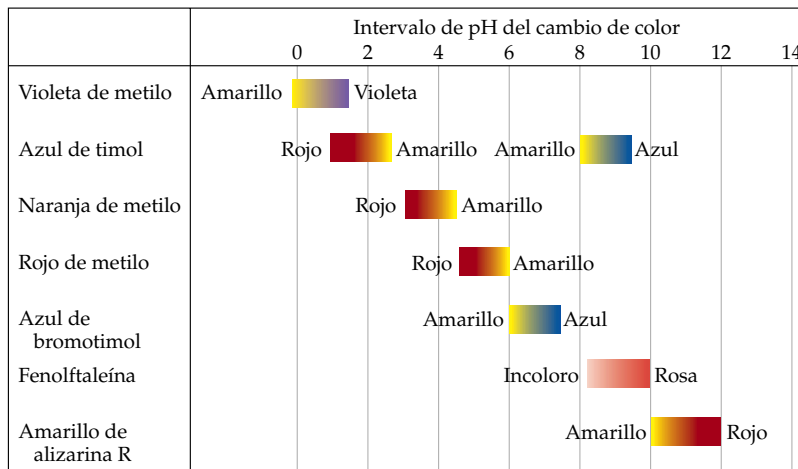
En la sección 16.8 veremos que las escalas p también resultan útiles cuando se trabaja con constantes de equilibrio.

**Medición del pH**

El pH de una disolución se mide con rapidez y exactitud por medio de un pH metro (Figura 16.6 ◀). Para entender cabalmente cómo funciona este importante dispositivo son necesarios conocimientos de electroquímica, tema del que nos ocuparemos en el capítulo 20. Brevemente, un pH metro se compone de un par de electrodos conectados a un dispositivo capaz de medir pequeñas diferencias de potencial, del orden de los milivolts. Cuando los electrodos se introducen en una disolución se genera una diferencia de potencial voltaje, que varía con el pH. El pH metro lee esta diferencia de potencial la cual se expresa como una lectura de pH.



▲ **Figura 16.6** pH metro digital.



◀ **Figura 16.7** Intervalos de pH de los cambios de color de algunos indicadores ácido-base comunes. En su mayoría, los indicadores tienen un intervalo útil de alrededor de 2 unidades de pH.



Ejercicios con el CD-ROM  
Indicadores naturales  
(Natural Indicators)

Los electrodos que se utilizan en los medidores de pH son de muchas formas y tamaños, según el uso al que se les destina. Incluso se han ideado electrodos tan pequeños que se pueden insertar en células vivas individuales para medir el pH del medio celular. También se dispone de medidores de pH de bolsillo que se usan en estudios ambientales, para vigilar efluentes industriales y en trabajos de agricultura.

Aunque son menos precisos, los indicadores ácido-base se usan para medir el pH. Un indicador ácido-base es una sustancia colorida capaz de existir en forma de ácido o en forma de base. Las dos formas son de diferente color. Así, el indicador adquiere cierto color en medio ácido y cambia a otro en medio básico. Si se conoce el pH en el que el indicador cambia de una forma a la otra, se puede saber si una disolución tiene un pH mayor o menor que este valor. El tornasol, por ejemplo, cambia de color a un pH cercano a 7. Sin embargo, el cambio de color no es muy nítido. El tornasol rojo indica un pH de alrededor de 5 o menor, y el tornasol azul, un pH de aproximadamente 8 o mayor.

En la figura 16.7 ▲ se enumeran algunos de los indicadores más comunes. El naranja de metilo, por ejemplo, cambia de color en el intervalo de pH de 3.1 a 4.4. Por debajo de pH 3.1 está en la forma ácida, que es roja. En el intervalo entre 3.1 y 4.4 se transforma poco a poco en su forma básica, de color amarillo. A un pH de 4.4 la conversión es completa y la disolución es amarilla. La cinta de papel impregnada con varios indicadores, acompañada de una escala comparativa de colores, se emplea extensamente para hacer determinaciones aproximadas de pH.

## 16.5 Ácidos y bases fuertes

La química de una disolución acuosa suele depender en grado crítico del pH de ésta. Por consiguiente, es importante examinar la relación entre el pH de las disoluciones y las concentraciones de ácidos y bases. Los casos más simples son aquéllos en los que intervienen ácidos y bases fuertes. Los ácidos y bases fuertes son *electrólitos fuertes* que existen en disolución acuosa exclusivamente como iones. Existen relativamente pocos ácidos y bases fuertes comunes; estas sustancias se enumeraron en la tabla 4.2.

### Ácidos fuertes

Los siete ácidos fuertes más comunes incluyen seis ácidos monopróticos (HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub>) y un ácido diprótico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ejemplifica el comportamiento de los ácidos fuertes monopróticos. Para todos los



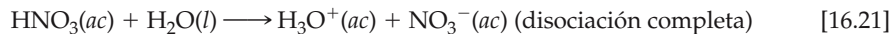
Ejercicios con el CD-ROM  
Introducción a las bases acuosas  
(Introduction to Aqueous Bases)



Ejercicios con el CD-ROM  
Ácidos y bases  
(Acids and Bases)



fines prácticos, una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  se compone en su totalidad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ .



No hemos empleado flechas de equilibrio en la ecuación 16.21 porque la reacción está desplazada totalmente a la derecha, el lado de los iones.  $\infty$  (Sección 4.1) Como se indicó en la sección 16.3, se emplean indistintamente  $\text{H}_3\text{O}^+(ac)$  y  $\text{H}^+(ac)$  para representar el protón hidratado en agua. En consecuencia, las ecuaciones de reacciones de disociación de ácidos se suelen simplificar como sigue:



En una disolución acuosa de un ácido fuerte, el ácido es normalmente la única fuente importante de iones  $\text{H}^+$ .\* Por consiguiente, el cálculo del pH de una disolución de un ácido monoprótico fuerte es muy sencillo, porque  $[\text{H}^+]$  es igual a la concentración original del ácido. En una disolución 0.20 M de  $\text{HNO}_3(ac)$ , por ejemplo,  $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0.20 \text{ M}$ . En el caso del ácido diprótico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la situación es más compleja, como veremos en la Sección 16.6.

### EJERCICIO TIPO 16.8

¿Cuál es el pH de una disolución 0.040 M de  $\text{HClO}_4$ ?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide calcular el pH de una disolución 0.040 M de  $\text{HClO}_4$ . Dado que el  $\text{HClO}_4$  es un ácido fuerte, está totalmente disociado y da  $[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0.040 \text{ M}$ . Como  $[\text{H}^+]$  está entre los puntos de referencia de  $1 \times 10^{-2}$  y  $1 \times 10^{-1}$  de la figura 16.5, se estima que el pH estará entre 2.0 y 1.0.

**Resolución:** El pH de la disolución está dado por

$$\text{pH} = \log(0.040) = 1.40.$$

**Comprobación:** El pH calculado está dentro de los límites estimados.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  tiene un pH de 2.34. ¿Cuál es la concentración del ácido?

**Respuesta:** 0.0046 M

## Bases fuertes

Existen relativamente pocas bases fuertes. Las bases fuertes solubles más comunes son los hidróxidos iónicos de los metales alcalinos (grupo 1A) y de los metales alcalinotérreos más pesados (grupo 2A), como  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Estos compuestos se disocian totalmente en iones en disolución acuosa. Así, por ejemplo, una disolución rotulada como  $\text{NaOH}$  0.30 M se compone de  $\text{Na}^+(ac)$  0.30 M y  $\text{OH}^-(ac)$  0.30 M; prácticamente no hay  $\text{NaOH}$  sin disociar.

Puesto que estas bases fuertes se disocian totalmente en iones en disolución acuosa, calcular el pH de sus disoluciones también es muy sencillo, como se explica en el EJERCICIO TIPO 16.9

### EJERCICIO TIPO 16.9

¿Cuál es el pH de (a) una disolución 0.028 M de  $\text{NaOH}$ ; (b) una disolución 0.0011 M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ?

#### Solución

**Análisis:** Se pide calcular el pH de dos disoluciones dada la concentración de base fuerte de cada una.

**Estrategia:** Cada pH se puede calcular por dos métodos equivalentes. Primero, se podría usar la ecuación 16.16 para calcular  $[\text{H}^+]$  y luego la ecuación 16.17 para calcular el pH. Por otra parte, se podría usar  $[\text{OH}^-]$  para calcular el pOH y luego la ecuación 16.20 para calcular el pH.

\* Si la concentración del ácido es  $10^{-6} \text{ M}$  o menor, es necesario considerar además los iones  $\text{H}^+$  resultantes de la autodisociación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Normalmente, la concentración de  $\text{H}^+$  del  $\text{H}_2\text{O}$  es tan pequeña que se puede despreciar.

**Resolución:** (a) El NaOH se disocia en agua para dar un ion  $\text{OH}^-$  por unidad de fórmula. Por tanto, la concentración de  $\text{OH}^-$  de la disolución de (a) es igual a la concentración de NaOH indicada, a saber, 0.028 M.

Método 1:

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.028} = 3.57 \times 10^{-13} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log(3.57 \times 10^{-13}) = 12.45$$

Método 2:

$$\text{pOH} = -\log(0.028) = 1.55 \quad \text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 12.45$$

(b) El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es una base fuerte que se disocia en agua para dar dos iones  $\text{OH}^-$  por unidad de fórmula. Por tanto, la concentración de  $\text{OH}^-$  (ac) de la disolución del inciso (b) es  $2 \times (0.0011 \text{ M}) = 0.0022 \text{ M}$ .

Método 1:

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0022} = 4.55 \times 10^{-12} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log(4.55 \times 10^{-12}) = 11.34$$

Método 2:

$$\text{pOH} = -\log(0.0022) = 2.66 \quad \text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 11.34$$

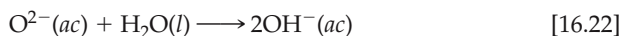
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuál es la concentración de una disolución de (a) KOH cuyo pH es 11.89; (b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cuyo pH es 11.68?

**Respuestas:** (a)  $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (b)  $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$

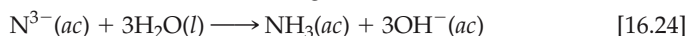
Aunque todos los hidróxidos de los metales alcalinos (grupo 1A) son electrólitos fuertes, no es común encontrar en el laboratorio LiOH, RbOH ni CsOH. Los hidróxidos de los metales alcalinotérreos más pesados,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  y  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , son también electrólitos fuertes; sin embargo, su solubilidad es limitada, por lo cual se usan sólo cuando una gran solubilidad no resulta crítica.

Ciertas sustancias que reaccionan con agua para formar  $\text{OH}^-$  (ac) también forman disoluciones fuertemente básicas. Las más comunes entre ellas contienen el ion óxido. En la industria se suelen emplear óxidos metálicos iónicos, especialmente  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ , cuando se necesita una base fuerte. Cada mol de  $\text{O}^{2-}$  reacciona con agua para formar 2 mol de  $\text{OH}^-$ , y prácticamente no queda nada de  $\text{O}^{2-}$  en la disolución:



Así, por ejemplo, una disolución formada por disolución de 0.010 mol de  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$  en agua suficiente para preparar 1.0 L de disolución tendrá  $[\text{OH}^-] = 0.020 \text{ M}$  y un pH de 12.30.

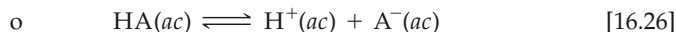
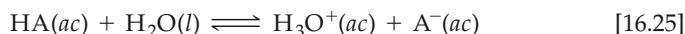
Los hidruros y nitruros iónicos también reaccionan con  $\text{H}_2\text{O}$  con formación de  $\text{OH}^-$ :



Debido a que los aniones  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^-$  y  $\text{N}^{3-}$  son bases más fuertes que el  $\text{OH}^-$  (la base conjugada del  $\text{H}_2\text{O}$ ), pueden extraer un protón del  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 16.6 Ácidos débiles

La mayor parte de las sustancias ácidas son ácidos débiles y, por consiguiente, se disocian parcialmente en disolución acuosa. Con ayuda de la constante de equilibrio de la reacción de disociación se puede expresar la medida en la que un ácido débil se disocia. Si se representa un ácido débil general como HA, su reacción de disociación se puede escribir de cualquiera de las formas siguientes, según se represente el protón hidratado como  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$  o como  $\text{H}^+(\text{ac})$ :



Debido a que  $[\text{H}_2\text{O}]$  es el disolvente, se omite de la expresión de la constante de equilibrio, la cual se puede escribir como

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{o} \quad K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Como se hizo en el caso de la constante del producto iónico de la autodisociación del agua, se cambia el subíndice de esta constante de equilibrio para denotar el tipo de ecuación al que corresponde:

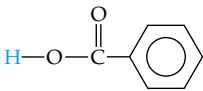
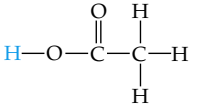
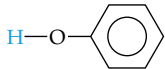
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{o} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [16.27]$$

El subíndice  $a$  de  $K_a$  denota que se trata de una constante de equilibrio de la disociación de un ácido, por lo que  $K_a$  recibe el nombre de **constante de disociación ácida**.

La tabla 16.2 ▼ muestra los nombres, estructuras y valores de  $K_a$  de varios ácidos débiles. Se ofrece una lista más completa en el apéndice D. Muchos ácidos débiles son compuestos orgánicos formados de carbono, hidrógeno y oxígeno solamente. Por lo regular, estos compuestos contienen algunos átomos de hidrógeno ligados a átomos de carbono y otros enlazados a átomos de oxígeno. En casi todos los casos los átomos de hidrógeno ligados al carbono no se ionizan en agua; el comportamiento ácido de estos compuestos se debe, en cambio, a los átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno.

La magnitud de  $K_a$  indica la tendencia del ácido a ionizarse en agua: *cuanto más grande es el valor de  $K_a$ , tanto más fuerte es el ácido*. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) es el ácido más fuerte de la lista de la tabla 16.2, y el fenol ( $\text{HOC}_6\text{H}_5$ ) es el más débil. Obsérvese que  $K_a$  es típicamente menor que  $10^{-3}$ .

TABLA 16.2 Algunos ácidos débiles en agua a 25°C\*

Ácido	Fórmula estructural	Base conjugada	Reacción al equilibrio	$K_a$
Fluorhídrico (HF)	$\text{H}-\text{F}$	$\text{F}^-$	$\text{HF}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{F}^-(ac)$	$6.8 \times 10^{-4}$
Nitroso ( $\text{HNO}_2$ )	$\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{NO}_2^-$	$\text{HNO}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{NO}_2^-(ac)$	$4.5 \times 10^{-4}$
Benzoico ( $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ )		$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-(ac)$	$6.3 \times 10^{-5}$
Acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ )		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(ac)$	$1.8 \times 10^{-5}$
Hipocloroso (HClO)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{ClO}^-$	$\text{HClO}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{ClO}^-(ac)$	$3.0 \times 10^{-8}$
Cianhídrico (HCN)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CN}^-$	$\text{HCN}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{CN}^-(ac)$	$4.9 \times 10^{-10}$
Fenol ( $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$ )		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(ac)$	$1.3 \times 10^{-10}$

\* El protón que se disocia se muestra en azul.

## Cálculo de $K_a$ a partir del pH

Para calcular ya sea el valor de  $K_a$  de un ácido débil o el pH de sus disoluciones emplearemos muchas de las destrezas para resolver problemas de equilibrio que adquirimos en la sección 15.5. En muchos casos la pequeña magnitud de  $K_a$  permite emplear aproximaciones para simplificar el problema. Al hacer estos cálculos, es importante comprender que las reacciones de transferencia de protones son en general muy rápidas. En consecuencia, el pH de una disolución, ya sea medido o calculado, representa siempre una condición de equilibrio.

### EJERCICIO TIPO 16.10

Una estudiante preparó una disolución 0.10 M de ácido fórmico ( $\text{HCHO}_2$ ) y midió su pH con un pH metro del tipo que se ilustra en la figura 16.6. El pH a 25°C resultó ser de 2.38. (a) Calcule la  $K_a$  del ácido fórmico a esta temperatura. (b) ¿Qué porcentaje del ácido está disociado en esta disolución 0.10 M?

#### Solución

**Análisis:** Se da la concentración molar de una disolución acuosa de un ácido débil y el pH de la disolución a 25°C, y se pide determinar el valor de la  $K_a$  del ácido y el porcentaje del ácido que está disociado.

**Estrategia:** Aunque se trata específicamente de la disociación de un ácido débil, este ejercicio es muy parecido a los problemas de equilibrio que encontramos en el capítulo 15. Se puede resolver aplicando el método descrito por primera vez en el EJERCICIO TIPO 15.8, a partir de la reacción química y una tabla de concentraciones iniciales y de equilibrio.

**Resolución:** (a) El primer paso para resolver cualquier problema de equilibrio es escribir la ecuación de la reacción de equilibrio. El equilibrio de disociación del ácido fórmico se escribe como sigue:



La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.38$$

$[\text{H}^+]$  se calcula a partir del valor de pH medido:

$$\log[\text{H}^+] = -2.38$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.38} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Hagamos un poco de cálculo para establecer las concentraciones de las especies que participan en el equilibrio. Imaginemos que la disolución es inicialmente 0.10 M en cuanto a moléculas de  $\text{HCHO}_2$ . Consideremos ahora la disociación del ácido en  $\text{H}^+$  y  $\text{CHO}_2^-$ . Por cada molécula de  $\text{HCHO}_2$  que se disocia, se forma un ion  $\text{H}^+$  y un ion  $\text{CHO}_2^-$  en disolución. Dado que la medición de pH indica que  $[\text{H}^+] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  al equilibrio, se puede construir la tabla siguiente:

	$\text{HCHO}_2(ac)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(ac)$	+	$\text{CHO}_2^-(ac)$
Inicial	0.10 M		0		0
Cambio	$-4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$		$+4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$		$+4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$
Equilibrio	$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3}) \text{ M}$		$4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$		$4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

Obsérvese que se ha despreciado la muy pequeña concentración de  $\text{H}^+(ac)$  debida a la autodisociación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Adviértase, asimismo, que la cantidad de  $\text{HCHO}_2$  que se disocia es muy pequeña en comparación con la concentración inicial del ácido. Con el número de cifras significativas que empleamos, la resta da 0.10 M:

$$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3}) \text{ M} \approx 0.10 \text{ M}$$

Ahora podemos sustituir las concentraciones al equilibrio en la expresión de  $K_a$ :

$$K_a = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{0.10} = 1.8 \times 10^{-4}$$

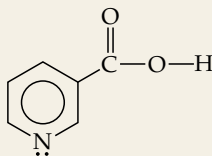
**Comprobación:** La magnitud de la respuesta es razonable porque la  $K_a$  de un ácido débil está por lo regular entre  $10^{-3}$  y  $10^{-10}$ .

(b) El porcentaje de ácido que se disocia está dado por el cociente de la concentración de  $\text{H}^+$  o de  $\text{CHO}_2^-$  al equilibrio dividido por la concentración inicial de ácido, multiplicado por 100%:

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{HCHO}_2]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{4.2 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% = 4.2\%$$

## EJERCICIO DE APLICACIÓN

La niacina, una de las vitaminas B, tiene la siguiente estructura molecular:



Una disolución 0.020 M de niacina tiene un pH de 3.26. (a) ¿Qué porcentaje del ácido está disociado en esta disolución? (b) ¿Cuál es la constante de disociación ácida,  $K_a$ , de la niacina?

Respuestas: (a) 2.7%; (b)  $1.6 \times 10^{-5}$

Cálculo del pH con base en  $K_a$ 

Si se conoce el valor de  $K_a$  y la concentración inicial del ácido débil, se puede calcular la concentración de  $H^+$  en una disolución de un ácido débil. Calculemos el pH de una disolución 0.30 M de ácido acético ( $HC_2H_3O_2$ ), el ácido débil al cual se debe el olor característico y la acidez del vinagre, a 25°C.

El primer paso es escribir el equilibrio de disociación del ácido acético:

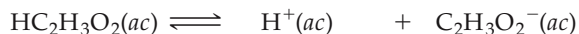


De acuerdo con la fórmula estructural del ácido acético, la cual se muestra en la tabla 16.2, el hidrógeno que se disocia es el que está unido a un átomo de oxígeno. Escribamos este hidrógeno separado de los demás en la fórmula para poner énfasis en que sólo este hidrógeno se disocia con facilidad.

El segundo paso es escribir la expresión de la constante de equilibrio y su valor correspondiente. De la tabla 16.2 se tiene que  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ . Por tanto, podemos escribir lo siguiente:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad [16.29]$$

Como tercer paso, es necesario expresar las concentraciones que intervienen en la reacción al equilibrio. Esto se hace con un poco de cálculo, como se describió en el EJERCICIO TIPO 16.10. Puesto que se busca la concentración de  $H^+$ , al equilibrio llamemos  $x$  a esta cantidad. La concentración de ácido acético antes de la disociación es 0.30 M. La ecuación química indica que por cada molécula de  $HC_2H_3O_2$  que se ioniza, se forma un  $H^+(ac)$  y un  $C_2H_3O_2^-(ac)$ . En consecuencia, si se forman  $x$  moles por litro de  $H^+(ac)$ , también se deben formar  $x$  moles por litro de  $C_2H_3O_2^-(ac)$ , y se deben disociar  $x$  moles por litro de  $HC_2H_3O_2$ . Esto da origen a la siguiente tabla, donde las concentraciones al equilibrio se muestran en el último renglón:



Inicial	0.30 M	0	0
Cambio	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Equilibrio	$(0.30 - x)$ M	$x$ M	$x$ M

Como cuarto paso del problema, es necesario sustituir las concentraciones al equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio. El resultado es la ecuación siguiente:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{(x)(x)}{0.30 - x} = 1.8 \times 10^{-5} \quad [16.30]$$

Esta expresión conduce a una ecuación cuadrática en  $x$ , la cual se resuelve mediante una calculadora capaz de resolver ecuaciones o aplicando la fórmula cuadrática. Sin embargo, también se puede simplificar el problema si se advierte que el valor de  $K_a$  es muy pequeño. En consecuencia, se prevé que el equilibrio estará muy desplazado a la izquierda y que  $x$  será muy pequeña en comparación con la concentración inicial de ácido acético. Por tanto, se *supondrá* que  $x$  es insignificante en comparación con 0.30, por lo que  $0.30 - x \approx 0.30$ .

$$0.30 - x \approx 0.30$$

Como veremos, se puede (¡y se debe!) comprobar la validez de esta suposición al terminar el problema. Con base en este supuesto, la ecuación 16.30 se transforma en

$$K_a = \frac{x^2}{0.30} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Despejando  $x$  se tiene

$$x^2 = (0.30)(1.8 \times 10^{-5}) = 5.4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.4 \times 10^{-6}} = 2.3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2.3 \times 10^{-3}) = 2.64$$

Ahora debemos dar marcha atrás y comprobar la validez de la aproximación  $0.30 - x \approx 0.30$ . El valor de  $x$  que se encontró es tan pequeño que, con este número de cifras significativas, la suposición es enteramente válida. Así pues, podemos estar tranquilos de que fue razonable hacer esta suposición. Puesto que  $x$  representa los moles por litro de ácido acético que se disocian, vemos que, en este caso en particular, se disocia menos del 1% de las moléculas de ácido acético:

$$\text{Porcentaje de disociación HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \frac{0.0023 \text{ M}}{0.30 \text{ M}} \times 100\% = 0.77\%$$

Como regla general, si la cantidad de  $x$  representa más del 5% del valor inicial, es mejor usar la fórmula cuadrática. Siempre se debe comprobar la validez de toda aproximación al terminar de resolver un problema.

Por último, conviene comparar el valor de pH de este ácido débil con una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración. El pH de la disolución 0.30 M de ácido acético es de 2.64. En comparación, el pH de una disolución 0.30 M de un ácido fuerte como el HCl es  $-\log(0.30) = 0.52$ . Como se esperaba, el pH de una disolución de un ácido débil es mayor que el de una disolución de un ácido fuerte de la misma molaridad.

#### EJERCICIO TIPO 16.11

Calcule el pH de una disolución 0.20 M de HCN. (Consulte el valor de  $K_a$  en la tabla 16.2 o en el Apéndice D.)

#### Solución

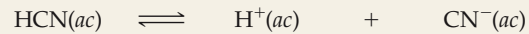
**Análisis y estrategia:** Se da la molaridad de un ácido débil y se pide el pH. De la tabla 16.2, la  $K_a$  del HCN es  $4.9 \times 10^{-10}$ . Se procede como en el ejemplo precedente, escribiendo la ecuación química y construyendo una tabla de concentraciones iniciales y al equilibrio donde la concentración al equilibrio de  $\text{H}^+$  es la incógnita.

**Resolución:** La ecuación química de la reacción de disociación que forma  $\text{H}^+(\text{ac})$  y la expresión de la constante de equilibrio ( $K_a$ ) de la reacción son:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4.9 \times 10^{-10}$$

A continuación se tabulan las concentraciones de las especies que participan en la reacción de equilibrio, con  $x = [\text{H}^+]$  al equilibrio:



Inicial	0.20 M	0	0
Cambio	-x M	+x M	+x M
Equilibrio	(0.20 - x) M	x M	x M

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio de la tabla en la expresión de la constante al equilibrio se obtiene

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.20 - x} = 4.9 \times 10^{-10}$$

Ahora se hace la aproximación simplificada de que  $x$ , la cantidad de ácido que se disocia, es pequeña en comparación con la concentración inicial de ácido, es decir,  $0.20 - x \approx 0.20$ . Así,

$$\frac{x^2}{0.20} = 4.9 \times 10^{-10}$$

Despejando  $x$  se tiene que

$$x^2 = (0.20)(4.9 \times 10^{-10}) = 0.98 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0.98 \times 10^{-10}} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

$9.9 \times 10^{-6}$  es mucho menor que el 5% de 0.20, la concentración inicial de HCN. Por consiguiente, la aproximación simplificada es apropiada. Ahora se calcula el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(9.9 \times 10^{-6}) = 5.00$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La  $K_a$  de la niacina (EJERCICIO DE APLICACIÓN 16.10) es  $1.6 \times 10^{-5}$ . ¿Cuál es el pH de una disolución 0.010 M de niacina?

**Respuesta:** 3.40



(a)

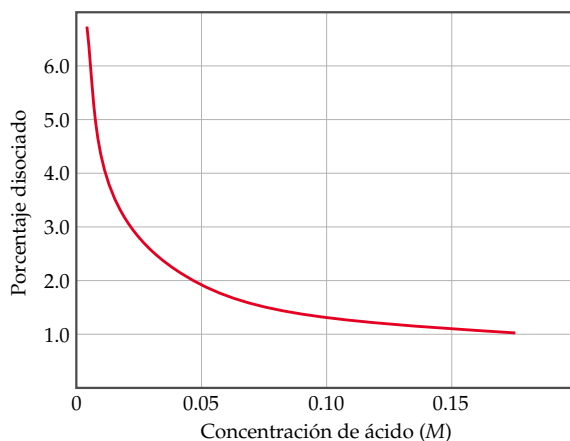


(b)

▲ **Figura 16.8** Demostración de las velocidades de reacción relativas de dos disoluciones ácidas de la misma concentración con Mg metálico. (a) El matraz de la izquierda contiene  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  1 M; el de la derecha,  $\text{HCl}$  1 M. En cada globo hay la misma cantidad de magnesio metálico. (b) Cuando se deja caer el Mg en el ácido, se desprende  $\text{H}_2$  gaseoso. La velocidad de formación de  $\text{H}_2$  es mayor en la disolución de  $\text{HCl}$  1 M de la derecha, como lo prueba la mayor cantidad de gas en el globo.

El resultado obtenido en el EJERCICIO TIPO 16.11 es representativo del comportamiento de los ácidos débiles; la concentración de  $\text{H}^+(ac)$  es sólo una pequeña fracción de la concentración del ácido en disolución. Las propiedades de la disolución ácida que se relacionan directamente con la concentración de  $\text{H}^+(ac)$ , como la conductividad eléctrica y la velocidad de reacción con un metal activo, son mucho menos evidentes en el caso de una disolución de un ácido débil que en el de una disolución de un ácido fuerte. La figura 16.8 ◀ presenta un experimento que pone de manifiesto la diferencia de concentración de  $\text{H}^+(ac)$  en disoluciones de ácidos débiles y fuertes de la misma concentración. La velocidad de reacción con el metal es mucho más rápida en la disolución de un ácido fuerte.

Para determinar el pH de una disolución de un ácido débil se podría pensar que sería más fácil emplear el porcentaje de disociación del ácido que la constante de disociación ácida. Sin embargo, el porcentaje de disociación a una temperatura dada depende no sólo de la identidad del ácido, sino además de su concentración. Como se muestra en la figura 16.9 ▶, el porcentaje de disociación de un ácido débil disminuye conforme su concentración aumenta. Este hecho se pone de manifiesto en el EJERCICIO TIPO 16.12.



◀ **Figura 16.9** El porcentaje de disociación de un ácido débil disminuye al aumentar la concentración. Los datos que se muestran corresponden al ácido acético.

### EJERCICIO TIPO 16.12

Calcule el porcentaje de moléculas disociadas de HF en (a) una disolución 0.10 M de HF; (b) en una disolución 0.010 M de HF.

#### Solución

**Análisis:** Se pide calcular el porcentaje de disociación de dos disoluciones de HF de diferente concentración.

**Estrategia:** Se aborda este problema como se hizo con anteriores problemas de equilibrio. Primero se escribe la ecuación química del equilibrio y se tabulan las concentraciones conocidas y desconocidas de todas las especies. Después se sustituyen las concentraciones al equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y se despeja la concentración desconocida: la de  $H^+$ .

**Resolución:** (a) La reacción y las concentraciones de equilibrio son como sigue:

	HF(ac)	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$F^-(ac)$
Inicial	0.10 M		0		0
Cambio	-x M		+x M		+x M
Equilibrio	(0.10 - x) M		x M		x M

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$x = 8.2 \times 10^{-3} M$$

$$\begin{aligned} x^2 &= (0.10 - x)(6.8 \times 10^{-4}) \\ &= 6.8 \times 10^{-5} - (6.8 \times 10^{-4})x \\ x^2 + (6.8 \times 10^{-4})x - 6.8 \times 10^{-5} &= 0 \end{aligned}$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 + 4(6.8 \times 10^{-5})}}{2} \\ &= \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-2}}{2} \end{aligned}$$

La expresión de la constante de equilibrio es

Cuando se intenta resolver esta ecuación mediante la aproximación de  $0.10 - x = 0.10$  (esto es, despreciando la concentración de ácido que se disocia en comparación con la concentración inicial), se obtiene

Debido a que este valor es más del 5% de 0.10 M, es necesario resolver el problema sin la aproximación, utilizando una calculadora que resuelva ecuaciones o bien la fórmula cuadrática. Reorganizando la ecuación y escribiéndola en la forma cuadrática estándar se tiene

Esta ecuación se resuelve aplicando la fórmula cuadrática estándar.

Sustituyendo los números apropiados se obtiene



De las dos soluciones, sólo la que da un valor positivo de  $x$  es químicamente razonable. Por tanto,

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 7.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

A partir de este resultado se calcula el porcentaje de moléculas disociadas:

$$\begin{aligned} \text{Porcentaje de disociación HF} &= \frac{\text{concentración disociada}}{\text{concentración original}} \times 100\% \\ &= \frac{7.9 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.10 \text{ M}} \times 100\% = 7.9\% \end{aligned}$$

(b) Procediendo de forma análoga con la disolución 0.010 M se tiene

$$\frac{x^2}{0.010 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

Resolviendo la ecuación cuadrática resultante se obtiene

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El porcentaje de moléculas disociadas es

$$\frac{0.0023}{0.010} \times 100\% = 23\%$$

Adviértase que, al diluir la disolución por un factor de 10, el porcentaje de moléculas ionizadas aumenta por un factor de 3. Este resultado concuerda con lo que se ve en la figura 16.9, y es también lo que se esperaría con base en el principio de Le Châtelier.  $\infty$  (Sección 15.6) Hay más "partículas" o componentes de reacción en el lado derecho de la ecuación que en el izquierdo. La dilución provoca que la reacción se desplace en el sentido de un mayor número de partículas porque esto contrarresta el efecto de la disminución en la concentración de partículas.

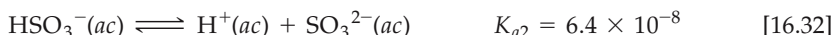
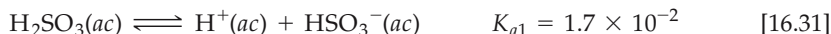
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el porcentaje de moléculas de niacina disociadas en (a) la disolución del EJERCICIO DE APLICACIÓN 16.11; (b) una disolución  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  de niacina.

Respuestas: (a) 3.9%; (b) 12%

## Ácidos polipróticos

Muchos ácidos tienen más de un átomo de H disociable. Estos ácidos se conocen como **ácidos polipróticos**. Por ejemplo, cada uno de los átomos de H del ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) se disocia en etapas sucesivas:



Las constantes de disociación ácida de estos equilibrios se identifican como  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$ . Los números de las constantes se refieren al protón específico del ácido que se disocia. Así, por ejemplo,  $K_{a2}$  siempre se refiere al equilibrio en el que se separa el segundo protón de un ácido poliprótico.

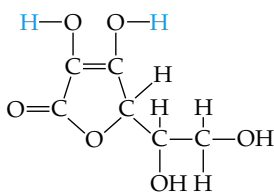
En el ejemplo anterior  $K_{a2}$  es mucho menor que  $K_{a1}$ . Sobre la base de las interacciones electrostáticas, uno esperaría que un protón con carga positiva se perdiese con más facilidad de la molécula neutra de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  que del ion  $\text{HSO}_3^-$  con carga negativa. Esta observación es de carácter general: *siempre es más fácil extraer el primer protón de un ácido poliprótico que el segundo*. Análogamente, en el caso de un ácido con tres protones disociables es más fácil extraer el segundo protón que el tercero. Por consiguiente, los valores de  $K_a$  son cada vez más pequeños conforme se extraen protones sucesivos.

La tabla 16.3  $\blacktriangleright$  contiene una lista de las constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes. El apéndice D ofrece una lista más completa. Al margen se muestran las estructuras de los ácidos ascórbico y cítrico. Adviértase que, por lo regular, los valores de  $K_a$  de pérdidas sucesivas de protones de estos ácidos difieren por un factor de al menos  $10^3$ . Obsérvese además que el valor de la  $K_{a1}$  del ácido sulfúrico se indica simplemente como "grande". El ácido sulfúrico es un ácido fuerte con respecto a la pérdida del primer protón. Por consiguiente, la reacción de la primera etapa de disociación está totalmente desplazada a la derecha:

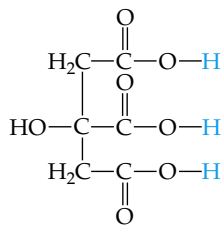


El  $\text{HSO}_4^-$ , en cambio, es un ácido más débil cuya  $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$ .

Por ser  $K_{a1}$  mucho más grande que las subsecuentes constantes de disociación de estos ácidos polipróticos, casi todo el  $\text{H}^+(ac)$  de la disolución proviene de la primera reacción de disociación. En tanto los valores sucesivos de  $K_a$  difieran por un factor de  $10^3$  o más, es posible hacer una estimación satisfactoria del pH de las disoluciones de ácidos polipróticos teniendo en cuenta sólo  $K_{a1}$ .



Ácido Ascórbico  
(vitamina C)



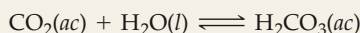
Ácido Cítrico

TABLA 16.3 Constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes

Nombre	Fórmula	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Ascórbico	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	$8.0 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$	
Carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-11}$	
Cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	
Sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.7 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-8}$	
Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Largo	$1.2 \times 10^{-2}$	
Tartárico	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$1.0 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-5}$	

## EJERCICIO TIPO 16.13

La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua pura a  $25^\circ\text{C}$  y a una presión de 0.1 atm es de 0.0037 M. Es práctica común suponer que todo el  $\text{CO}_2$  disuelto se halla en forma de ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), producto de la reacción entre  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ :



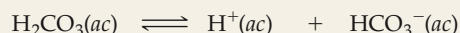
¿Cuál es el pH de una disolución 0.0037 M de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ?

## Solución

**Análisis:** Se pide determinar el pH de una disolución 0.0037 M de un ácido poliprótico.

**Estrategia:** El  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es un ácido diprótico; las dos constantes de disociación ácida,  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$  (Tabla 16.3), difieren por un factor mayor de  $10^3$ . En consecuencia, se puede determinar el pH considerando sólo  $K_{a1}$ , esto es, tratando el ácido como si fuera monoprótico.

**Resolución:** Procediendo como en los EJERCICIOS TIPO 16.11 y 16.12, podemos escribir la reacción al equilibrio y las concentraciones de equilibrio como sigue:



Inicial	0.0037 M	0	0
Cambio	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Equilibrio	$(0.0037 - x)$ M	$x$ M	$x$ M

La expresión de la constante de equilibrio es la siguiente:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{(x)(x)}{0.0037 - x} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Resolviendo la ecuación mediante una calculadora capaz de resolver ecuaciones se obtiene

$$x = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dado que  $K_{a1}$  es pequeña, también se puede hacer la aproximación hecha de que  $x$  es pequeña, de modo que

$$0.0037 - x \approx 0.0037$$

Por tanto,

$$\frac{(x)(x)}{0.0037} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Despejando  $x$  se tiene

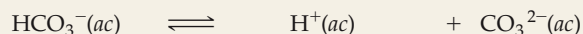
$$x^2 = (0.0037)(4.3 \times 10^{-7}) = 1.6 \times 10^{-9}$$

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{1.6 \times 10^{-9}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

El pequeño valor de  $x$  indica que la aproximación hecha se justifica. Por tanto, el pH es

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(4.0 \times 10^{-5}) = 4.40$$

**Comentario:** Si se pidiese despejar  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , sería necesario utilizar  $K_{a2}$ . Ilustremos este cálculo. Con base en los valores de  $[\text{HCO}_3^-]$  y  $[\text{H}^+]$  ya calculados, y con  $[\text{CO}_3^{2-}] = y$ , se tienen los valores de concentración inicial y de equilibrio siguientes:



Inicial	$4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	$4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	0
Cambio	$-y$ M	$+y$ M	$+y$ M
Equilibrio	$(4.0 \times 10^{-5} - y)$ M	$(4.0 \times 10^{-5} + y)$ M	$y$ M

Suponiendo que  $y$  es pequeña en comparación con  $4 \times 10^{-5}$  se tiene

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(4.0 \times 10^{-5})(y)}{4.0 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$y = 5.6 \times 10^{-11} \text{ M} = [\text{CO}_3^{2-}]$$

El valor calculado de  $y$  es en efecto muy pequeño en comparación con  $4 \times 10^{-5}$ , lo cual demuestra que nuestra aproximación se justifica. También indica que la disociación del  $\text{HCO}_3^-$  es insignificante en comparación con la del  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , por lo que toca a la generación de  $\text{H}^+$ . Sin embargo, es la *única* fuente de  $\text{CO}_3^{2-}$ , cuya concentración es muy pequeña en la disolución. Así pues, nuestros cálculos nos dicen que, en una disolución de dióxido de carbono en agua, casi todo el  $\text{CO}_2$  está en forma de  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , una pequeña fracción se disocia para formar  $\text{H}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$ , y una fracción aún más pequeña se disocia para dar  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el pH y la concentración de ion oxalato,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , en una disolución 0.020 M de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (Véase la Tabla 16.3).

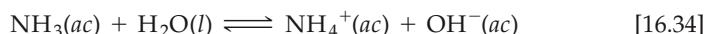
**Respuesta:** pH = 1.80;  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6.4 \times 10^{-5}$  M

## 16.7 Bases débiles

Muchas sustancias se comportan como bases débiles en agua. Las bases débiles reaccionan con el agua extrayendo protones del  $\text{H}_2\text{O}$ , con lo cual se forma el ácido conjugado de la base y iones  $\text{OH}^-$ .



La base débil más común es el amoníaco.




La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción se escribe como sigue:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad [16.35]$$

El agua es el disolvente, por lo cual se omite de la expresión de la constante de equilibrio.

Como en el caso de  $K_w$  y  $K_a$ , el subíndice "b" denota que esta expresión de constante de equilibrio se refiere a un tipo particular de reacción: la disociación de una base débil en agua. La constante  $K_b$  se llama **constante de disociación básica**. La constante  $K_b$  siempre se refiere al equilibrio en el que la base reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$  para formar el ácido conjugado correspondiente y  $\text{OH}^-$ . La tabla 16.4 ▼ muestra los nombres, fórmulas, estructuras

**TABLA 16.4** Algunas bases débiles y sus equilibrios en disolución acuosa

Base	Estructura de Lewis	Ácido conjugado	Reacción al equilibrio	$K_b$
Amoníaco ( $\text{NH}_3$ )	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$   H	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$
Piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.7 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina ( $\text{H}_2\text{NOH}$ )	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$   H	$\text{H}_3\text{NOH}^+$	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+ + \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^{-8}$
Metilamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_3$ )	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$   H	$\text{NH}_3\text{CH}_3^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.4 \times 10^{-4}$
Ion bisulfuro ( $\text{HS}^-$ )	$[\text{H}-\ddot{\text{S}}:]^-$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-7}$
Ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	$\left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-4}$
Ion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ )	$[\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}:]^-$	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	$3.3 \times 10^{-7}$

de Lewis, reacciones de equilibrio y valores de  $K_b$  de varias bases débiles en agua. El apéndice D incluye una lista más extensa. Estas bases contienen uno o más pares de electrones no compartidos porque se necesita un par electrónico para formar el enlace con  $H^+$ . Adviértase que en las moléculas neutras de la tabla 16.4 los pares electrónicos pertenecen a átomos de nitrógeno. Las demás bases de la lista son aniones derivados de ácidos débiles.

### EJERCICIO TIPO 16.14

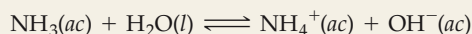
Calcule la concentración de  $OH^-$  en una disolución 0.15 M de  $NH_3$ .

#### Solución

**Análisis:** Se da la concentración de una base débil y se pide determinar la concentración de  $OH^-$ .

**Estrategia:** En este caso se seguirá en esencia el mismo procedimiento que se aplicó para resolver problemas de disociación de ácidos débiles; es decir: se escribe la ecuación química y se tabulan las concentraciones iniciales y al equilibrio.

**Resolución:** Primero se escribe la reacción de disociación y la expresión de la constante al equilibrio correspondiente ( $K_b$ ).



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

A continuación se tabulan las concentraciones de equilibrio que participan en el equilibrio.



Inicial	0.15 M	—	0	0
Cambio	-x M	—	+x M	+x M
Equilibrio	(0.15 - x) M	—	x M	x M

(No se tiene en cuenta la concentración de  $H_2O$  porque no interviene en la expresión de la constante de equilibrio.) La inserción de estas cantidades en la expresión de la constante de equilibrio da lo siguiente:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(x)(x)}{0.15 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Como  $K_b$  es pequeña, se puede despreciar la pequeña cantidad de  $NH_3$  que reacciona con agua en comparación con la concentración total de  $NH_3$ ; es decir, se desprecia  $x$  respecto a 0.15 M. De este modo se tiene

$$\frac{x^2}{0.15} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = (0.15)(1.8 \times 10^{-5}) = 2.7 \times 10^{-6}$$

$$x = [NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{2.7 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-3} M$$

**Comprobación:** El valor obtenido de  $x$  representa sólo alrededor del 1% de la concentración de  $NH_3$ : 0.15 M. Así pues, se justifica despreciar  $x$  en relación con 0.15.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

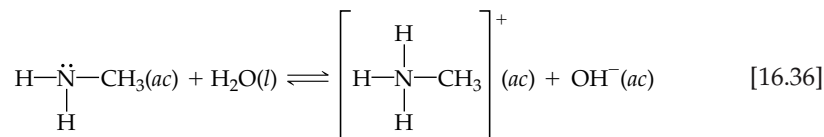
¿Cuál de los compuestos siguientes debe producir el pH más alto como disolución 0.05 M: piridina, metilamina o ácido nítrico?

**Respuesta:** metilamina

## Tipos de bases débiles

¿Cómo se reconoce en una fórmula química si una molécula o ion puede comportarse como una base débil? Las bases débiles se clasifican en dos categorías generales. La primera de ellas contiene sustancias neutras que tienen un átomo con un par de electrones no compartidos capaz de servir como receptor de protones. Casi todas es-

tas bases, entre ellas todas las bases sin carga de la tabla 16.4, contienen un átomo de nitrógeno. Estas sustancias incluyen al amoníaco y una clase afín de compuestos conocidos como **aminas**. En las aminas orgánicas, uno o más de los enlaces N—H del  $\text{NH}_3$  ha sido sustituido por un enlace entre N y C. Así, por ejemplo, la sustitución de un enlace N—H del  $\text{NH}_3$  por un enlace N— $\text{CH}_3$  da metilamina:  $\text{NH}_2\text{—CH}_3$  (por lo regular se escribe  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ). Al igual que el  $\text{NH}_3$ , las aminas pueden quitar un protón a una molécula de agua formando un enlace N—H adicional, como se muestra en el caso de la metilamina:



La fórmula química del ácido conjugado de la metilamina se escribe usualmente como  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

La segunda categoría general de bases débiles comprende los aniones de ácidos débiles. En una disolución acuosa de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ), por ejemplo, el  $\text{NaClO}$  se disuelve en agua y forma iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{ClO}^-$ . El ion  $\text{Na}^+$  es siempre un ion espectador en las reacciones ácido-base.  $\infty$  (Sección 4.3) El ion  $\text{ClO}^-$ , en cambio, es la base conjugada de un ácido débil: el ácido hipocloroso. En consecuencia, el ion  $\text{ClO}^-$  se comporta como una base débil en agua:



### EJERCICIO TIPO 16.15

Se prepara una disolución disolviendo hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) en agua suficiente para tener 2.00 L de disolución. Si la disolución tiene un pH de 10.50, ¿cuántos moles de  $\text{NaClO}$  se agregaron al agua?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se da el pH de 2.00 L de disolución de  $\text{NaClO}$  y se debe calcular el número de moles de  $\text{NaClO}$  necesarios para elevar el pH hasta 10.50. El  $\text{NaClO}$  es un compuesto iónico formado de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{ClO}^-$ . Como tal, es un electrólito fuerte que se disocia totalmente en disolución en los iones  $\text{Na}^+$ , que es un ion espectador, y  $\text{ClO}^-$ , que es una base débil con  $K_b = 3.33 \times 10^{-7}$  (Ecuación 16.37). A partir del pH se puede determinar la concentración al equilibrio de  $\text{OH}^-$ , para luego construir una tabla de concentraciones iniciales y al equilibrio donde la concentración inicial de  $\text{ClO}^-$  es nuestra incógnita.

**Resolución:** Se calcula  $[\text{OH}^-]$  con base ya sea en la ecuación 16.16 o la 16.19; aquí usaremos el segundo método:

Esta concentración es lo suficientemente grande para suponer que la ecuación 16.37 es la única fuente de  $\text{OH}^-$ ; es decir, se puede despreciar el  $\text{OH}^-$  producto de la autodisociación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Ahora supondremos que la concentración inicial de  $\text{ClO}^-$  tiene un valor de  $x$  y resolveremos el problema de equilibrio en la forma acostumbrada:

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 10.50 = 3.50$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3.50} = 3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$$

	$\text{ClO}^-(ac)$	+	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons$	$\text{HClO}(ac)$	+	$\text{OH}^-(ac)$
Inicial	$x \text{ M}$		—		0		0
Cambio	$-3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$		—		$+3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$		$+3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$
Final	$(x - 3.16 \times 10^{-4}) \text{ M}$		—		$3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$		$3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$

A continuación se despeja  $x$  a partir de la expresión de la constante de disociación básica:

$$K_b = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{(3.16 \times 10^{-4})^2}{x - 3.16 \times 10^{-4}} = 3.33 \times 10^{-7}$$

$$x = \frac{(3.16 \times 10^{-4})^2}{3.33 \times 10^{-7}} + (3.16 \times 10^{-4}) = 0.30 \text{ M}$$

Por tanto,

Decimos que la disolución es 0.30 M respecto al  $\text{NaClO}$ , no obstante que algunos de los iones  $\text{ClO}^-$  han reaccionado con el agua. Como la disolución es 0.30 M respecto al  $\text{NaClO}$  y el volumen total de disolución es de 2.00 L, 0.60 mol de  $\text{NaClO}$  es la cantidad de la sal que se agregó al agua.

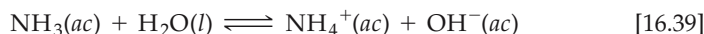
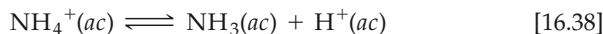
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Una disolución de  $\text{NH}_3$  en agua tiene un pH de 10.50. ¿Cuál es su molaridad?

**Respuesta:** 0.0056 M

## 16.8 Relación entre $K_a$ y $K_b$

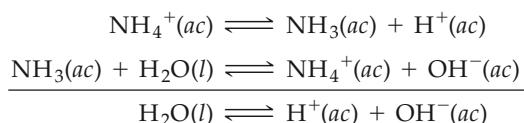
Hemos visto desde un punto de vista cualitativo que los ácidos más fuertes tienen las bases conjugadas más débiles. Para saber si es posible hallar una relación *cuantitativa* correspondiente, considérese el par conjugado ácido-base  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3$ . Cada una de estas especies reacciona con el agua:



Cada uno de estos equilibrios se expresa mediante una constante de disociación característica:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Cuando se suman las ecuaciones 16.38 y 16.39, las especies  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3$  se eliminan y queda sólo la autodisociación del agua.



Recuérdese que, cuando se suman dos ecuaciones para obtener una tercera, la constante de equilibrio asociada con la tercera ecuación es igual al producto de las constantes de equilibrio de las dos ecuaciones que se sumaron.  $\infty$  (Sección 15.2)

Aplicando esta regla al ejemplo presente, al multiplicar  $K_a$  y  $K_b$  se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} K_a \times K_b &= \left( \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \right) \left( \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right) \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \end{aligned}$$

Así pues, el resultado de multiplicar  $K_a$  por  $K_b$  es simplemente la constante del producto iónico del agua,  $K_w$  (Ecuación 16.16). Esto, desde luego, es justo lo que esperaríamos porque la suma de las ecuaciones 16.38 y 16.39 nos dio el equilibrio de autodisociación del agua, cuya constante de equilibrio es  $K_w$ .

Esta relación es tan importante que amerita una atención especial: *el producto de la constante de disociación ácida de un ácido por la constante de disociación básica de su base conjugada es la constante del producto iónico del agua.*

$$K_a \times K_b = K_w \quad [16.40]$$

Conforme la fuerza de un ácido aumenta ( $K_a$  más grande), la fuerza de su base conjugada debe disminuir ( $K_b$  más pequeña) para que el producto  $K_a \times K_b = K_w$  sea igual a  $1.0 \times 10^{-14}$  a 25°C. Las  $K_a$  y  $K_b$  de la tabla 16.5 ▼ confirman esta relación.

**TABLA 16.5** Algunos pares conjugados ácido-base

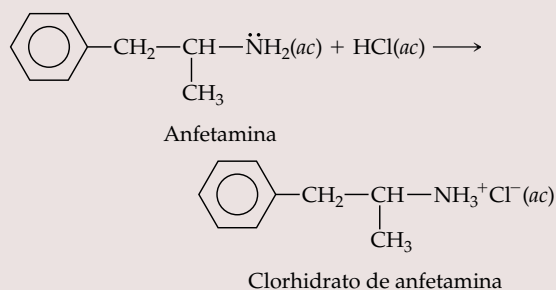
Ácido	$K_a$	Base	$K_b$
$\text{HNO}_3$	(Ácido fuerte)	$\text{NO}_3^-$	(Basicidad despreciable)
HF	$6.8 \times 10^{-4}$	$\text{F}^-$	$1.5 \times 10^{-11}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$\text{HCO}_3^-$	$2.3 \times 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+$	$5.6 \times 10^{-10}$	$\text{NH}_3$	$1.8 \times 10^{-5}$
$\text{HCO}_3^-$	$5.6 \times 10^{-11}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$1.8 \times 10^{-4}$
$\text{OH}^-$	(Acidez despreciable)	$\text{O}^{2-}$	(Base fuerte)



## La química en acción Aminas y clorhidratos de amina

Muchas aminas de bajo peso molecular tienen olor desagradable a “pescado”. La descomposición anaeróbica (en ausencia de  $O_2$ ) de materia animal o vegetal muerta produce aminas y  $NH_3$ . Dos de estas aminas, de olor muy desagradable, son  $H_2N(CH_2)_4NH_2$ , conocida como *putrescina*, y  $H_2N(CH_2)_5NH_2$ , llamada *cadaverina*.

Muchos fármacos, entre ellos la quinina, la codeína, la cafeína y la anfetamina (Bencedrina<sup>MR</sup>), son aminas. Al igual que otras aminas, estas sustancias son bases débiles; el nitrógeno de la amina se protona con facilidad por tratamiento con ácido. Los productos resultantes se llaman *sales ácidas*. Tomando A como abreviatura de una amina, la sal ácida que se forma por reacción con ácido clorhídrico se escribe  $AH^+Cl^-$ . Algunas veces se representa como  $A \cdot HCl$  y se describe como un clorhidrato. El clorhidrato de anfetamina, por ejemplo, es la sal ácida que se forma al tratar la anfetamina con HCl:



Estas sales son mucho menos volátiles, más estables y, en general, más solubles en agua que las aminas neutras correspondientes. Muchos fármacos que son aminas se venden y se administran en forma de sales ácidas. En la figura 16.10 ▼ se muestran algunos ejemplos de medicamentos que se venden sin receta médica y que contienen clorhidratos de amina como ingredientes activos.



▲ **Figura 16.10** Medicamentos que se venden sin receta médica y en los que un clorhidrato de amina es el ingrediente activo importante.

Mediante la ecuación 16.40 se puede calcular la  $K_b$  de cualquier base débil si se conoce la  $K_a$  de su ácido conjugado. Análogamente, se puede calcular la  $K_a$  de un ácido débil si se conoce la  $K_b$  de su base conjugada. Como consecuencia práctica, se suele conservar la constante de disociación de un solo miembro de cada par conjugado ácido-base. Por ejemplo, el apéndice D no contiene los valores de  $K_b$  de los aniones de ácidos débiles porque se calculan fácilmente a partir de los valores tabulados de la  $K_a$  de sus ácidos conjugados.

Al consultar valores de constantes de disociación ácida o básica en un manual de química, puede hallárseles expresados como  $pK_a$  o  $pK_b$  (es decir, como  $-\log K_a$  o  $-\log K_b$ ). ∞ (Sección 16.4) La ecuación 16.40 se puede escribir en términos de  $pK_a$  o  $pK_b$  tomando el logaritmo negativo de ambos lados.

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14.00 \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad [16.41]$$

### EJERCICIO TIPO 16.16

Calcule (a) la constante de disociación básica,  $K_b$ , del ion fluoruro ( $F^-$ ); (b) la constante de disociación ácida,  $K_a$ , del ion amonio ( $NH_4^+$ ).

#### Solución

**Análisis:** Se pide determinar las constantes de hidrólisis del  $F^-$ , la base conjugada de HF, y de  $NH_4^+$ , el ácido conjugado de  $NH_3$ .

**Estrategia:** Aunque ni  $F^-$  ni  $NH_4^+$  aparecen en las tablas, se pueden hallar los valores tabulados de las constantes de disociación de HF y  $NH_3$  y usar la relación entre  $K_a$  y  $K_b$  para calcular las constantes de disociación de las especies conjugadas.

**Resolución:** (a) La  $K_a$  del ácido débil HF aparece en la tabla 16.2 y en el apéndice D como  $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$ . La ecuación 16.40 permite calcular la  $K_b$  de la base conjugada,  $F^-$ :

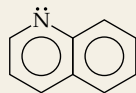
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.8 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^{-11}$$

(b) La  $K_b$  del  $\text{NH}_3$  aparece en la tabla 16.4 y en el apéndice D como  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ . La ecuación 16.40 permite calcular la  $K_a$  del ácido conjugado,  $\text{NH}_4^+$ :

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) ¿Cuál de los aniones siguientes tiene la constante de disociación básica más grande:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  o  $\text{N}_3^-$ ? (b) La base quinolina tiene la estructura siguiente:



Su ácido conjugado aparece en los manuales con un  $\text{p}K_a$  de 4.90. ¿Cuál es la constante de disociación básica de la quinolina?

**Respuestas:** (a)  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $K_b = 2.4 \times 10^{-2}$ ); (b)  $7.9 \times 10^{-10}$

## 16.9 Propiedades ácido-base de las disoluciones de sales

Desde antes de iniciar este capítulo, sin duda ya sabía usted que muchas sustancias son ácidas, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y otras son básicas, como  $\text{NaOH}$  y  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, en lo expuesto recientemente hemos indicado que los iones también pueden exhibir propiedades ácidas o básicas. Por ejemplo, calculamos la  $K_a$  del  $\text{NH}_4^+$  y la  $K_b$  del  $\text{F}^-$  en el EJERCICIO TIPO 16.16. Este comportamiento indica que las disoluciones de sales pueden ser ácidas o básicas. Antes de continuar con el estudio de los ácidos y las bases, examinemos cómo influyen en el pH las sales disueltas.

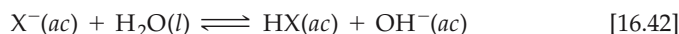
Cabe suponer que cuando las sales se disuelven en agua, se disocian totalmente; casi todas las sales son electrólitos fuertes. En consecuencia, las propiedades ácido-base de las soluciones de sales se deben al comportamiento de los cationes y aniones que las constituyen. Muchos iones reaccionan con el agua y generan  $\text{H}^+$  (*ac*) u  $\text{OH}^-$  (*ac*). A este tipo de reacción suele darse el nombre de **hidrólisis**. Se puede predecir cualitativamente el pH de una disolución acuosa de una sal considerando los iones de los que la sal se compone.

### Capacidad de un anión para reaccionar con agua

En general, se puede considerar a un anión,  $\text{X}^-$ , en disolución como la base conjugada de un ácido. Por ejemplo,  $\text{Cl}^-$  es la base conjugada de  $\text{HCl}$ , y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  es la base conjugada de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . El que un anión reaccione con agua para formar hidróxido depende de la fuerza del ácido del cual es su conjugado. Para identificar el ácido y estimar su fuerza basta con agregar un protón a la fórmula del anión:



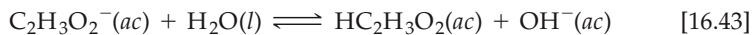
Si el ácido así identificado es uno de los ácidos fuertes enumerados al principio de la sección 16.5, entonces el anión en cuestión tendrá una tendencia insignificante a quitar protones al agua (Sección 16.2) y el equilibrio siguiente estará totalmente desplazado a la izquierda:



En consecuencia, el anión  $\text{X}^-$  no influye en el pH de la disolución. La presencia de  $\text{Cl}^-$  en una disolución acuosa, por ejemplo, no origina la producción de iones  $\text{OH}^-$  y no influye en el pH.



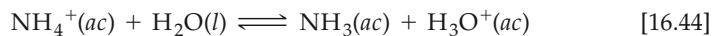
A la inversa, si HX *no* es uno de los siete ácidos fuertes, entonces se trata de un ácido débil. En tal caso la base conjugada  $X^-$  reaccionará en pequeña medida con el agua para formar el ácido débil y iones hidróxido, con lo cual el pH será más alto (más básico) de lo que de otro modo sería. Por ejemplo, el ion acetato ( $C_2H_3O_2^-$ ), que es la base conjugada de un ácido débil, reacciona con el agua y forma ácido acético y iones hidróxido, con lo cual aumenta el pH de la disolución.\*



Los aniones que todavía tienen protones disociables, como el  $HSO_3^-$ , son anfóteros: pueden actuar como ácidos o como bases (EJERCICIO TIPO 16.2). Su comportamiento hacia el agua estará determinado por las magnitudes relativas de la  $K_a$  y la  $K_b$  del ion, como se ilustra en el EJERCICIO TIPO 16.17.

### Capacidad de un catión para reaccionar con agua

Los cationes poliatómicos cuya fórmula contiene uno o más protones se pueden considerar como ácidos conjugados de bases débiles. Por ejemplo, el  $NH_4^+$  es el ácido conjugado de la base débil  $NH_3$ . Recuérdese (Sección 16.2) la relación inversa entre la fuerza de una base y la de su ácido conjugado. Por tanto, un catión como el  $NH_4^+$  dona un protón al agua, con lo cual forma iones hidronio y disminuyen el pH de la disolución:



La mayor parte de los iones metálicos también reaccionan con el agua y disminuyen el pH de una disolución acuosa. El mecanismo por el que los iones metálicos producen disoluciones ácidas se describe en la sección 16.11. Sin embargo, los iones de metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos más pesados no reaccionan con el agua y, por tanto, no influyen en el pH. Adviértase que estas excepciones son los cationes presentes en las bases fuertes.  $\infty$  (Sección 16.5)

### Efecto combinado del catión y el anión en disolución

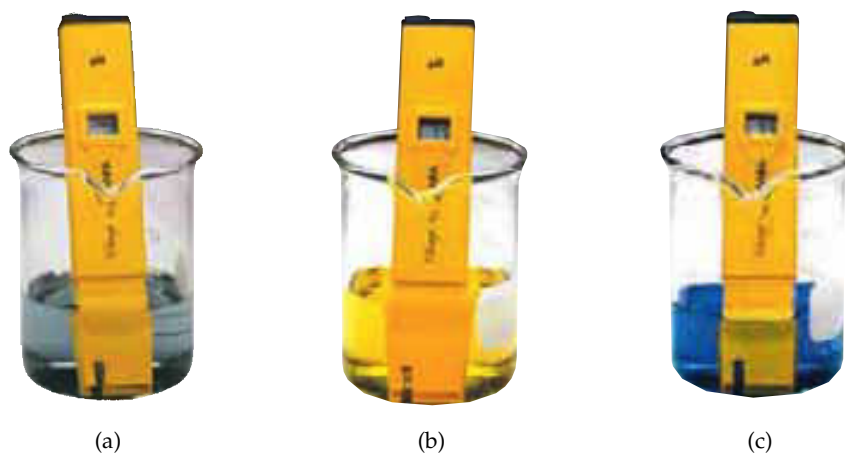
Si una disolución acuosa de una sal contiene un anión y un catión que no reaccionan con el agua, es de esperar que el pH sea neutro. Si la disolución contiene un anión que reacciona con el agua para formar hidróxido, y un catión que no reacciona con el agua, es de esperar que el pH sea básico. Si la disolución contiene un catión que reacciona con el agua para formar un hidronio, y un anión que no reacciona con el agua, es de esperar que el pH sea ácido. Por último, una disolución puede contener un anión y un catión capaces *ambos* de reaccionar con el agua. En este caso, se produce un ion hidróxido y también un ion hidronio. El que la disolución sea básica, neutra o ácida es algo que depende de las capacidades relativas de los iones para reaccionar con el agua.

En síntesis:

1. Un anión que es la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo,  $Br^-$ ) no influye en el pH de una disolución.
2. Un anión que es la base conjugada de un ácido débil (por ejemplo,  $CN^-$ ) aumenta el pH.
3. Un catión que es el ácido conjugado de una base débil (por ejemplo,  $CH_3NH_3^+$ ) disminuye el pH.
4. A excepción de los iones del grupo 1A y de los miembros más pesados del grupo 2A ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ ), los iones metálicos disminuyen el pH.
5. Cuando una disolución contiene la base conjugada de un ácido débil y además el ácido conjugado de una base débil, el ion con la constante de disociación más grande tendrá la mayor influencia en el pH.

La figura 16.11 ► muestra la influencia de varias sales en el pH, cuando están en disolución acuosa.

\* Estas reglas se aplican a lo que se conoce como sales normales, esto es, las que no contienen protones no disociables en el anión. En el pH de una sal ácida (como  $NaHCO_3$  o  $NaH_2PO_4$ ) influye no sólo la hidrólisis del anión, sino también su disociación ácida, como se ilustra en el EJERCICIO TIPO 16.17.



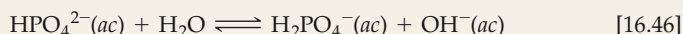
▲ **Figura 16.11** Dependiendo de los iones participantes, las disoluciones pueden ser neutras, ácidas o básicas. Estas tres disoluciones contienen el indicador ácido-base azul de bromotimol. (a) La disolución de NaCl es neutra (pH = 7.0); (b) la disolución de NH<sub>4</sub>Cl es ácida (pH = 3.5); (c) la disolución de NaClO es básica (pH = 9.5).

#### EJERCICIO TIPO 16.17

Prediga qué tipo de disolución, ácida o básica, formará la sal Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> al disolverse en agua.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide predecir si una disolución de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> será ácida o básica. Dado que el Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> es un compuesto iónico, habrá que disociarlo en los iones que lo componen, Na<sup>+</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, y considerar si cada ion es ácido o básico. Puesto que Na<sup>+</sup> es el catión de una base fuerte, NaOH, sabemos que no tiene influencia en el pH: es simplemente un ion espectador de la química ácido-base. Por tanto, el análisis de si la disolución es ácida o básica debe centrarse en el comportamiento del ion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Es necesario considerar el hecho de que el HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> puede actuar como ácido o como base.



La reacción con la constante de disociación más grande determinará si la disolución es ácida o básica.

**Resolución:** Como se muestra en la tabla 16.3, el valor de la  $K_a$  de la ecuación 16.45 es de  $4.2 \times 10^{-13}$ . Se debe calcular el valor de la  $K_b$  de la ecuación 16.46 a partir del valor de la  $K_a$  del ácido conjugado H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>:

$$K_a \times K_b = K_w$$

Queremos saber  $K_b$  para la base HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, conociendo el valor de  $K_a$  para el ácido conjugado H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>:

$$K_b(\text{HPO}_4^{2-}) \times K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Dado que la  $K_a$  del H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> es de  $6.2 \times 10^{-8}$  (Tabla 16.3), la  $K_b$  del HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> resulta ser de  $1.6 \times 10^{-7}$ , más de tres veces mayor que la  $K_a$  del H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; por tanto, la reacción que se muestra en la ecuación 16.46 predomina sobre la de la ecuación 16.45, y la disolución será básica.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Prediga qué tipo de disolución, ácida o básica, formará en agua la sal dipotásica del ácido cítrico (K<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) (véanse los datos necesarios en la Tabla 16.3).

**Respuesta:** ácida

**EJERCICIO TIPO 16.18**

Organice las disoluciones siguientes en orden de acidez creciente (pH decreciente): (i)  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  0.1 M; (ii)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.1 M; (iii)  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Br}$  0.1 M; (iv)  $\text{KNO}_3$  0.1 M.

**Solución**

**Análisis:** Se pide ordenar una serie de disoluciones de sales de la menos ácida a la más ácida.

**Estrategia:** Se puede saber si el pH de una disolución es ácido, básico o neutro identificando los iones en disolución y estimando la influencia de cada uno en el pH.

**Resolución:** La disolución (i) contiene iones bario y iones acetato.  $\text{Ba}^{2+}$  es el catión de la base fuerte  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y, por tanto, no influye en el pH. El anión,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , es la base conjugada del ácido débil  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y se hidroliza formando iones  $\text{OH}^-$ ; por tanto, la disolución será básica. Las disoluciones (ii) y (iii) contienen ambas cationes que son ácidos conjugados de bases débiles y aniones que son bases conjugadas de ácidos fuertes. Por tanto, ambas disoluciones serán ácidas. La disolución (i) contiene  $\text{NH}_4^+$ , que es el ácido conjugado de  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ). La disolución (iii) contiene  $\text{NH}_3\text{CH}_3^+$ , el ácido conjugado de  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  ( $K_b = 4.4 \times 10^{-4}$ ). Debido a que el  $\text{NH}_3$  tiene la  $K_b$  más pequeña y es la más débil de las dos bases, el  $\text{NH}_4^+$  será el más fuerte de los dos ácidos conjugados. La disolución (ii) será, por tanto, la más ácida de las dos. La disolución (iv) contiene el ion  $\text{K}^+$ , que es el catión de la base fuerte  $\text{KOH}$ , y el ion  $\text{NO}_3^-$ , que es la base conjugada del ácido fuerte  $\text{HNO}_3$ . Ninguno de los iones de la disolución (iv) reacciona con el agua en grado apreciable, por lo que la disolución es neutra. Así pues, el orden de acidez creciente es  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  0.1 M <  $\text{KNO}_3$  0.1 M <  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Br}$  0.1 M <  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.1 M.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

En cada caso, indique cuál de las sales en disolución 0.01 M será más ácida (o menos básica):

(a)  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; (b)  $\text{KBr}$ ,  $\text{KBrO}$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ; (d)  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Respuestas:** (a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; (b)  $\text{KBr}$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ; (d)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

## 16.10 Comportamiento ácido-base y estructura química

Cuando una sustancia se disuelve en agua, puede comportarse como ácido o como base, o bien no exhibir propiedades ácido-base. ¿Cómo la estructura química de una sustancia determina cuál de estos comportamientos presentan la sustancia? Por ejemplo, ¿por qué ciertas sustancias que contienen grupos  $\text{OH}$  se comportan como bases que liberan iones  $\text{OH}^-$  en disolución, en tanto que otras se comportan como ácidos que se ionizan y liberan iones  $\text{H}^+$ ? ¿Por qué unos ácidos son más fuertes que otros? En esta sección analizaremos brevemente los efectos de la estructura química en el comportamiento ácido-base.

### Factores que influyen en la fuerza de los ácidos

Una molécula que contiene H transfiere un protón sólo si el enlace  $\text{H}-\text{X}$  está polarizado como sigue:



En los hidruros iónicos como el  $\text{NaH}$  ocurre lo contrario; el átomo de H posee carga negativa y se comporta como receptor de protones (Ecuación 16.23). Los enlaces  $\text{H}-\text{X}$  no polares, como el enlace  $\text{H}-\text{C}$  del  $\text{CH}_4$ , no producen disoluciones acuosas ácidas ni básicas.

Un segundo factor que contribuye a determinar si una molécula que contiene un enlace  $\text{H}-\text{X}$  dona un protón es la fuerza del enlace. Los enlaces muy fuertes se disocian con más dificultad que los más débiles. Este factor es importante, por ejemplo, en el caso de los halogenuros de hidrógeno. El enlace  $\text{H}-\text{F}$  es el enlace  $\text{H}-\text{X}$  más polar. Por consiguiente, se esperaría que el  $\text{HF}$  fuese un ácido muy fuerte si el primer factor fuera el único que contara. Sin embargo, la energía necesaria para disociar el  $\text{HF}$  en átomos de H y F es mucho mayor que en el caso de los otros

halógenos, como se muestra en la tabla 8.4. En consecuencia, el HF es un ácido débil, en tanto que todos los demás halogenuros de hidrógeno son ácidos fuertes en agua.

Un tercer factor que influye en la facilidad con la que un átomo de hidrógeno se disocia de HX es la estabilidad de su base conjugada ( $X^-$ ). En general, cuanto mayor es la estabilidad de la base conjugada, tanto más fuerte es el ácido. La fuerza de un ácido suele ser una combinación de los tres factores: la polaridad del enlace H—X, la fuerza del enlace H—X y la estabilidad de la base conjugada ( $X^-$ ).

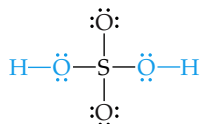
## Ácidos binarios

En general, la fuerza del enlace H—X es el factor más importante que determina la fuerza ácida entre los ácidos binarios (los que contienen hidrógeno y sólo un elemento más) en los que X pertenece al mismo *grupo* de la tabla periódica. La fuerza del enlace H—X tiende a disminuir conforme el tamaño del elemento X aumenta. Por consiguiente, la fuerza del enlace disminuye y la acidez aumenta en sentido descendente dentro de un grupo. Así, por ejemplo, HCl es un ácido más fuerte que HF, y  $H_2S$  es un ácido más fuerte que  $H_2O$ .

La fortaleza del enlace cambia menos a lo largo de una fila de la tabla periódica que al descender por un grupo. En consecuencia, la polaridad del enlace es el factor principal que determina la acidez de los ácidos binarios de una misma *fila*. Por tanto, la acidez crece al aumentar la electronegatividad del elemento X, como generalmente ocurre de izquierda a derecha en una fila. Por ejemplo, la acidez de los elementos de la segunda fila varía en el orden siguiente:  $CH_4 < NH_3 \ll H_2O < HF$ . Debido a que el enlace C—H es prácticamente no polar, el  $CH_4$  no muestra tendencia a formar iones  $H^+$  y  $CH_3^-$ . Aunque el enlace N—H es polar, el  $NH_3$  tiene un par de electrones no compartido en el átomo de nitrógeno que domina su química, por lo que el  $NH_3$  actúa como base en vez de ácido. Las tendencias periódicas de la fuerza ácida de los compuestos binarios de hidrógeno con los no metales de los periodos 2 y 3 se resumen en la figura 16.12 ▼.

## Oxiácidos

Muchos ácidos comunes, como el ácido sulfúrico, contienen uno o más enlaces O—H:



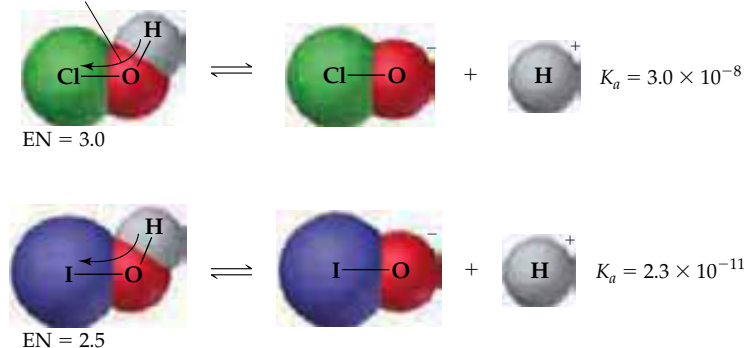
Los ácidos con grupos OH y posiblemente otros átomos de oxígeno unidos a un átomo central se llaman **oxiácidos**. El grupo OH también está presente en las bases. ¿Qué factores determinan el que un grupo OH se comporte como base o como

	GRUPO			
	4A	5A	6A	7A
Periodo 2	$CH_4$ No presenta propiedades ácidas ni básicas	$NH_3$ Base débil	$H_2O$ ---	$HF$ Ácido débil
Periodo 3	$SiH_4$ No presenta propiedades ácidas ni básicas	$PH_3$ Base débil	$H_2S$ Ácido débil	$HCl$ Ácido fuerte

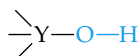
◀ **Figura 16.12** Propiedades ácido-base de los compuestos binarios de hidrógeno y no metales de los periodos 2 y 3.

► **Figura 16.13** A medida que la electronegatividad del átomo unido a un grupo OH aumenta, disminuye la facilidad con la que el átomo de hidrógeno se disocia. El desplazamiento de los electrones hacia el átomo electronegativo aumenta la polarización del enlace O—H, lo que favorece la disociación. Además, el átomo electronegativo contribuye a estabilizar la base conjugada, lo que también aumenta la fuerza del ácido. Debido a que el Cl es más electronegativo que el I, el HClO es un ácido más fuerte que el HIO.

Desplazamiento de los electrones



ácido? Considérese un grupo OH ligado a cierto átomo Y, el cual, a su vez, puede tener otros grupos unidos a él:



En un extremo, Y podría ser un metal como Na, K o Mg. Debido a su escasa electronegatividad, el par de electrones compartido entre Y y O se transfiere totalmente al oxígeno y se forma un compuesto iónico que contiene  $\text{OH}^-$ . Por consiguiente, estos compuestos son fuente de iones  $\text{OH}^-$  y se comportan como base.

Cuando Y es un no metal, el enlace con O es covalente y la sustancia no pierde  $\text{OH}^-$  con facilidad. En cambio, estos compuestos son ácidos o neutros. Como regla general, a medida que la electronegatividad de Y aumenta, también lo hace la acidez de la sustancia. Esto ocurre así por dos razones: primero, el enlace O—H se torna más polar, lo que favorece la pérdida de  $\text{H}^+$  (Figura 16.13 ▲); segundo, debido a que la base conjugada es por lo regular un anión, su estabilidad aumenta en general conforme la electronegatividad de Y aumenta.

Muchos oxiácidos contienen otros átomos de oxígeno ligados al átomo central Y. Estos átomos electronegativos adicionales de oxígeno atraen densidad electrónica del enlace O—H, con lo cual intensifican su polaridad. El aumento en el número de átomos de oxígeno también contribuye a estabilizar la base conjugada al aumentar su capacidad para “extender” su carga negativa. Por tanto, la fuerza de un ácido aumenta a medida que se unen más átomos electronegativos al átomo central Y.

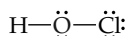
Estas ideas se resumen en dos sencillas reglas que relacionan la fuerza ácida de los oxiácidos con la electronegatividad de Y y con el número de grupos unidos a Y.

1. En el caso de los oxiácidos que tienen un mismo número de grupos OH y un mismo número de átomos de O, la fuerza del ácido aumenta con la electronegatividad del átomo central Y. Por ejemplo, la fuerza de los ácidos hipohalosos, cuya estructura es  $\text{H}-\text{O}-\text{Y}$ , crece conforme la electronegatividad de Y aumenta (Tabla 16.6 ◀).
2. En el caso de los oxiácidos con un mismo átomo central Y, la fuerza del ácido aumenta con el número de átomos de oxígeno unidos a Y. Por ejemplo, la fuerza de los oxiácidos de cloro aumenta regularmente del ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) al ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ):

**TABLA 16.6** Valores de electronegatividad (EN) de Y y constantes de disociación ácida ( $K_a$ ) de los ácidos hipohalosos,  $\text{H}-\text{O}-\text{Y}$ .

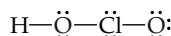
Ácido	EN de Y	$K_a$
HClO	3.0	$3.0 \times 10^{-8}$
HBrO	2.8	$2.5 \times 10^{-9}$
HIO	2.5	$2.3 \times 10^{-11}$

Hipocloroso



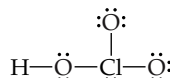
$$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$$

Cloroso



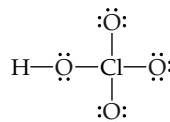
$$K_a = 1.1 \times 10^{-2}$$

Clórico



Ácido fuerte

Perclórico



Ácido fuerte

fuerza ácida creciente →

Dado que el número de oxidación del átomo central aumenta con el número de átomos de O unidos a él, esta correlación se puede expresar de una forma equivalente: en una serie de oxiaácidos, la acidez aumenta con el número de oxidación del átomo central.

### EJERCICIO TIPO 16.19

Organice los compuestos de cada una de las series siguientes en orden creciente de la fuerza del ácido: (a)  $\text{AsH}_3$ , HI, NaH,  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Solución

**Análisis:** Se pide ordenar dos conjuntos de compuestos del ácido más débil al más fuerte.

**Estrategia:** En el caso de los ácidos binarios del inciso (a), se consideran las electronegatividades de As, I, Na y O, respectivamente. En el de los oxiaácidos del inciso (b), se considera el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central y las semejanzas entre los compuestos que contienen Se y algunos ácidos más conocidos.

**Resolución:** (a) Los elementos del lado izquierdo de la tabla periódica forman los compuestos binarios de hidrógeno más básicos porque el hidrógeno de estos compuestos tiene carga negativa. Así pues, el NaH debe ser el compuesto más básico de la lista. Debido a que el arsénico es menos electronegativo que el oxígeno, es de esperar que el  $\text{AsH}_3$  sea una base débil frente al agua. Esto es también lo que se predeciría por extensión de las tendencias que se muestran en la figura 16.13. Asimismo, es de esperar que los compuestos binarios de hidrógeno de los halógenos, que son los elementos más electronegativos de cada periodo, sean ácidos respecto al agua. De hecho, el HI es uno de los ácidos fuertes en agua. Así pues, el orden de acidez creciente es  $\text{NaH} < \text{AsH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HI}$ .

(b) La acidez de los oxiaácidos aumenta con el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central. Por consiguiente, el  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  es un ácido más fuerte que el  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; de hecho, el átomo de Se del  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  se halla en su máximo estado de oxidación positivo, por lo que es de esperar que sea un ácido relativamente fuerte, en gran medida como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  es un oxiaácido de un no metal semejante al  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Como tal, es de esperar que el  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  sea capaz de donar un protón al  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que indica que el  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  es un ácido más fuerte que el  $\text{H}_2\text{O}$ . Así pues, el orden de acidez creciente es  $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{SeO}_3 < \text{H}_2\text{SeO}_4$ .

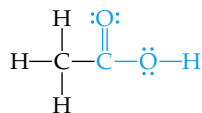
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

De cada una de las parejas siguientes, elija el compuesto que forme la disolución más ácida (o menos básica): (a) HBr, HF; (b)  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ; (d)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

**Respuestas:** (a) HBr; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{HNO}_3$ ; (d)  $\text{H}_2\text{SO}_3$

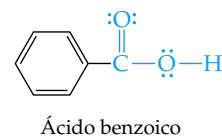
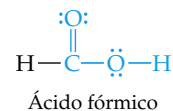
## Ácidos carboxílicos

El ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) ilustra otro gran grupo de ácidos:

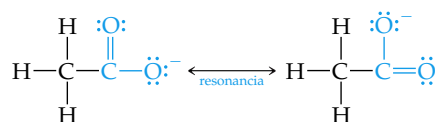


La parte de la estructura que se muestra en azul recibe el nombre de *grupo carboxilo*, que se suele escribir como COOH. Por tanto, la fórmula química del ácido acético se suele escribir como  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , donde sólo el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo se disocia. Los ácidos que contienen un grupo carboxilo se llaman **ácidos carboxílicos**, y constituyen la categoría más grande de ácidos orgánicos. El ácido fórmico y el ácido benzoico, cuyas estructuras aparecen al margen, son otros ejemplos de esta grande e importante categoría de ácidos.

El ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) es un ácido débil ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ). El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), por otra parte, no es un ácido en agua. Dos factores contribuyen al comportamiento ácido de los ácidos carboxílicos. Primero, el átomo de oxígeno adicional unido al carbono del grupo carboxilo atrae densidad electrónica del enlace  $\text{O} - \text{H}$ , con lo cual aumenta su polaridad y contribuye a estabilizar la base conjugada. Segundo, la base conjugada de un ácido carboxílico (un *anión carboxilato*) presenta



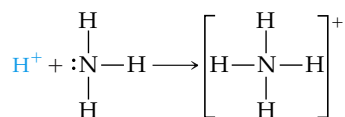
resonancia (Sección 8.6), fenómeno que estabiliza aún más al anión al extender la carga negativa sobre varios átomos:




La fuerza ácida de los ácidos carboxílicos también aumenta con el número de átomos electronegativos del ácido. Por ejemplo, el ácido trifluoroacético ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) tiene una  $K_a = 5.0 \times 10^{-1}$ ; la sustitución de tres átomos de hidrógeno del ácido acético por átomos de flúor, más electronegativos, origina un gran aumento en la fuerza del ácido.

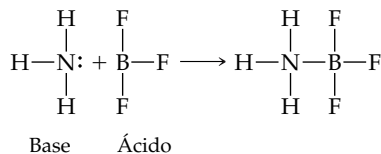
## 16.11 Ácidos y bases de Lewis

Para que una sustancia sea un receptor de protones (una base de Brønsted-Lowry), debe tener un par de electrones no compartido para enlazar el protón. Por ejemplo, el  $\text{NH}_3$  actúa como receptor de protones. Empleando estructuras de Lewis, la reacción entre  $\text{H}^+$  y  $\text{NH}_3$  se escribe como sigue:



G. N. Lewis fue el primero en advertir este aspecto de las reacciones ácido-base, y propuso una definición de ácido y de base que pone énfasis en el par de electrones compartido: un **ácido de Lewis** es un receptor de pares de electrones, y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones.

Todas las bases que hemos estudiado hasta ahora —ya sea  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , una amina o un anión— son donadores de pares de electrones. Todo aquello que es una base en el sentido de Brønsted-Lowry (receptor de protones) también lo es en el sentido de Lewis (donador de pares de electrones). En la teoría de Lewis, sin embargo, una base puede donar su par de electrones a algo distinto de  $\text{H}^+$ . La definición de Lewis, por consiguiente, incrementa considerablemente el número de especies que se pueden considerar como ácidos;  $\text{H}^+$  es un ácido de Lewis, pero no el único. Por ejemplo, considérese la reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{BF}_3$ . Esta reacción se lleva a cabo porque el  $\text{BF}_3$  tiene un orbital vacío en su capa de valencia.  (Sección 8.7) En consecuencia, actúa como receptor de pares de electrones (ácido de Lewis) hacia el  $\text{NH}_3$ , que dona un par electrónico:



A lo largo de este capítulo hemos puesto énfasis en el agua como disolvente y en el protón como fuente de las propiedades ácidas. En tales casos la definición de Brønsted-Lowry de ácidos y bases resulta ser la más útil. De hecho, cuando se dice que una sustancia es ácida o básica, por lo regular se piensa en disoluciones acuosas y se emplean estos términos en el sentido de Arrhenius o de Brønsted-Lowry. La ventaja de la teoría de Lewis es que permite tratar una variedad más extensa de reacciones,

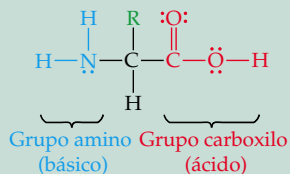


Ejercicios con el CD-ROM  
Teoría ácido-base de Lewis  
(Lewis Acid-Base Theory)

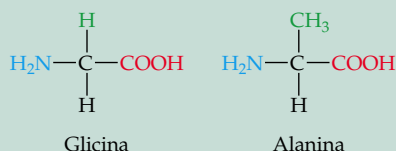


## Química y vida Comportamiento anfótero de los aminoácidos

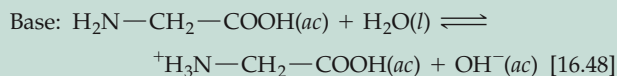
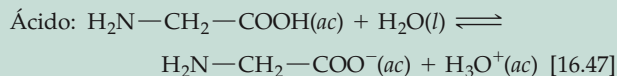
Los *aminoácidos* son los componentes elementales de las proteínas. Aquí se muestra la estructura general de los aminoácidos, donde los distintos aminoácidos tienen diferentes grupos R unidos al átomo de carbono central.



Por ejemplo, en la *glicina*, que es el aminoácido más simple, R es un átomo de hidrógeno, en tanto que en la *alanina* R es un grupo  $\text{CH}_3$ :

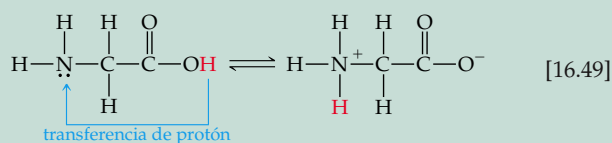


Los aminoácidos contienen un grupo carboxilo y, por consiguiente, se comportan como ácidos. Además, contienen un grupo  $\text{NH}_2$ , característico de las aminas (Sección 16.7) y, por tanto, también actúan como bases. Los aminoácidos, en consecuencia, son anfóteros. En el caso de la glicina, es de esperar que las reacciones de ácido y de base con el agua sean como sigue:



El pH de una disolución de glicina en agua es de alrededor de 6.0, lo cual indica que como ácido es un poco más fuerte que como base.

Sin embargo, la química ácido-base de los aminoácidos es algo más complicada que lo indicado por las ecuaciones 16.47 y 16.48. Debido a que el grupo  $\text{COOH}$  actúa como ácido y el grupo  $\text{NH}_2$  como base, los aminoácidos sufren una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry "autosuficiente", donde el protón del grupo carboxilo se transfiere al átomo de nitrógeno básico:



Aunque la forma del aminoácido del lado derecho de la ecuación 16.49 es eléctricamente neutra en conjunto, tiene un extremo con carga positiva y otro con carga negativa. Las moléculas de este tipo reciben el nombre de *iones dipolo* (o "zwitterión", que en alemán significa "ion híbrido").

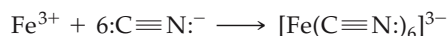
¿Exhiben los aminoácidos alguna propiedad que ponga de manifiesto su comportamiento de iones dipolo? De ser así, deberían comportarse de forma semejante a las sustancias iónicas.  $\infty$  (Sección 8.2) Los aminoácidos cristalinos (Figura 16.14 ▼) tienen puntos de fusión relativamente altos, por lo regular de más de  $200^\circ\text{C}$ , lo cual es característico de los sólidos iónicos. Los aminoácidos son mucho más solubles en agua que en disolventes no polares. Además, los momentos dipolares de los aminoácidos son grandes, en armonía con una gran separación de carga en la molécula. Así pues, la capacidad de los aminoácidos de actuar a la vez como ácidos y como bases tiene importantes efectos en sus propiedades.



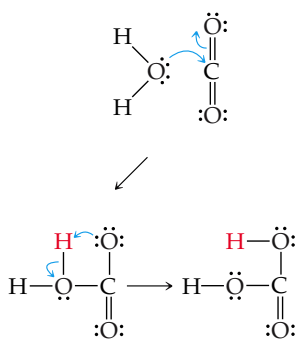
▲ **Figura 16.14** La lisina, uno de los aminoácidos presentes en las proteínas, está disponible como complemento dietético.

incluso aquéllas en las que no hay transferencia de protones, como reacciones ácido-base. Para evitar confusiones, las sustancias como el  $\text{BF}_3$  rara vez se designan como ácidos a menos que el contexto deje en claro que el término se emplea en el sentido de la definición de Lewis. En cambio, las sustancias que funcionan como receptores de pares electrónicos se identifican explícitamente como "ácidos de Lewis".

Los ácidos de Lewis incluyen moléculas que, como el  $\text{BF}_3$ , tienen un octeto incompleto de electrones. Además, muchos cationes simples actúan como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el  $\text{Fe}^{3+}$  interactúa fuertemente con los iones cianuro para formar el ion ferricianuro:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .







El ion  $\text{Fe}^{3+}$  tiene orbitales vacíos que aceptan los pares de electrones donados por los iones  $\text{CN}^-$ ; en el capítulo 24 estudiaremos con más detenimiento exactamente cuáles orbitales utiliza el ion  $\text{Fe}^{3+}$ . El ion metálico también tiene una carga intensa, lo cual contribuye a la interacción con los iones  $\text{CN}^-$ .

Ciertos compuestos con enlaces múltiples se comportan como ácidos de Lewis. Por ejemplo, se puede imaginar la reacción del dióxido de carbono con agua para formar ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) como la unión de una molécula de agua sobre el  $\text{CO}_2$ , donde el agua actúa como donador y el  $\text{CO}_2$  como receptor de pares de electrones, como se muestra al margen. El par electrónico de uno de los dobles enlaces carbono-oxígeno se desplazó hacia el oxígeno, dejando en el carbono un orbital vacío capaz de actuar como receptor de pares de electrones. El desplazamiento de estos electrones se muestra por medio de flechas. Después de formar el producto ácido-base inicial, un protón pasa de un oxígeno a otro, con lo cual se forma ácido carbónico. Se lleva a cabo una reacción ácido-base de Lewis de tipo análogo cuando cualquier óxido de un no metal se disuelve en agua y forma una disolución ácida.

### Iones metálicos

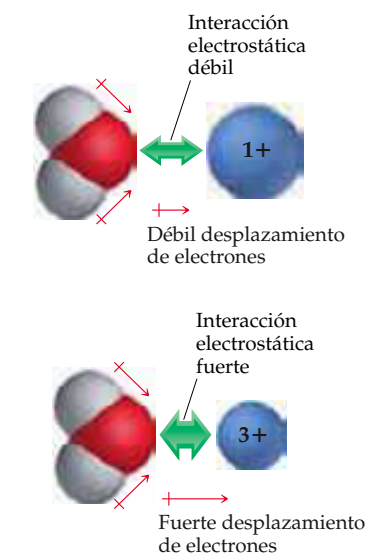
Como ya vimos, casi todos los iones metálicos se comportan como ácidos en disolución acuosa.  $\infty$  (Sección 16.9) Por ejemplo, una disolución acuosa de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  es muy ácida. Una disolución acuosa de  $\text{ZnCl}_2$  también es ácida, aunque en menor proporción. El concepto de Lewis ayuda a explicar las interacciones entre iones metálicos y moléculas de agua que dan origen a este comportamiento ácido.

Debido a que los iones metálicos tienen carga positiva, atraen los pares electrónicos no compartidos de las moléculas de agua. Esta interacción, conocida como *hidratación*, es la causa principal de que las sales se disuelvan en agua.  $\infty$  (Sección 13.1) Se puede visualizar el proceso de hidratación como una interacción ácido-base de Lewis en la que el metal actúa como ácido de Lewis y las moléculas de agua como bases de Lewis. Cuando una molécula de agua interactúa con el ion metálico con carga positiva, la densidad electrónica es atraída por el oxígeno, como se ilustra en la figura 16.15  $\blacktriangleleft$ . Este flujo de densidad electrónica polariza en mayor grado el enlace O—H; en consecuencia, las moléculas de agua ligadas al ion metálico son más ácidas que las del disolvente solo.

El ion  $\text{Fe}^{3+}$  hidratado,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , que por lo regular se representa simplemente como  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ , actúa como fuente de protones:



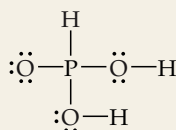
La constante de disociación ácida de esta reacción de hidrólisis tiene el valor  $K_a = 2 \times 10^{-3}$ , así que  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$  es un ácido bastante fuerte. En general, las constantes de disociación ácida aumentan con la carga y al disminuir el radio del ion (Figura 16.15). Así, por ejemplo, el ion  $\text{Cu}^{2+}$ , que tiene menos carga y un radio más grande que el  $\text{Fe}^{3+}$ , forma disoluciones menos ácidas que el  $\text{Fe}^{3+}$ : la  $K_a$  del  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  es de  $1 \times 10^{-8}$ . En la figura 16.16  $\blacktriangleright$  se ilustra la hidrólisis ácida de varias sales de iones metálicos. Adviértase que el ion  $\text{Na}^+$ , que es grande y su carga es de sólo 1+ (y al que ya hemos identificado como el catión de una base fuerte), no presenta hidrólisis ácida y da una disolución neutra.



$\blacktriangle$  **Figura 16.15** Interacción de una molécula de agua con un catión de carga 1+ o 3+. La interacción es mucho más intensa con el ion más pequeño de carga más grande; esto aumenta la acidez del ion hidratado.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 16: Asociación de conceptos

La estructura de Lewis del ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) es la siguiente:





▲ **Figura 16.16** Valores de pH de disoluciones 1.0 M de una serie de sales de nitrato, estimados mediante indicadores ácido-base. De izquierda a derecha: NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

(a) Explique por qué el H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> es diprótico y no triprótico. (b) Una muestra de 25.0 mL de una disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> se titula con NaOH 0.102 M. Se necesitan 23.3 mL de NaOH para neutralizar los dos protones ácidos. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>? (c) Esta disolución tiene un pH de 1.59. Calcule el porcentaje de disociación y la K<sub>a1</sub> del H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, suponiendo que K<sub>a1</sub> ≫ K<sub>a2</sub>. (d) ¿Cómo es la presión osmótica de una disolución 0.050 M de HCl en comparación con la de una disolución 0.050 M de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>? Explique su respuesta.

**Solución** El problema pide explicar por qué hay sólo dos protones disociables en la molécula de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. Además, se pide calcular la molaridad de una disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> con base en datos de un experimento de titulación. Después es necesario calcular el porcentaje de disociación de la disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> del inciso (b). Por último, se pide comparar la presión osmótica de una disolución 0.050 M de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> con la de una disolución de HCl de la misma concentración.

Para responder el inciso (a) aplicaremos lo que hemos aprendido acerca de la estructura molecular y su influencia en el comportamiento ácido. Después usaremos la estequiometría y la relación entre pH y [H<sup>+</sup>] para responder los incisos (b) y (c). Por último, ponderaremos la fuerza ácida para comparar las propiedades coligativas de las dos disoluciones del inciso (d). (a) Los ácidos tienen enlaces H—X polares. La figura 8.6 muestra que la electronegatividad del H es de 2.1 y la del P también es de 2.1. Puesto que los dos elementos tienen la misma electronegatividad, en la de H—P es no polar. ∞ (Sección 8.4) Por tanto, este H no puede ser ácido. Los otros dos átomos de H, en cambio, están unidos a O, cuya electronegatividad es de 3.5. Los enlaces H—O son, por consiguiente, polares, y el H tiene una carga positiva parcial. En consecuencia, estos dos átomos de H son ácidos.

(b) La ecuación química de la reacción de neutralización es



Por la definición de molaridad,  $M = \text{mol/L}$ , moles =  $M \times L$ . ∞ (Sección 4.6) Por tanto, el número de moles de NaOH agregados a la disolución es de  $(0.0233 \text{ L})(0.102 \text{ mol/L}) = 2.377 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de NaOH. La ecuación balanceada indica que se consumen 2 mol de NaOH por cada mol de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. Así pues, el número de moles de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> en la muestra es

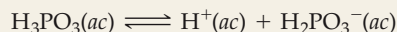
$$(2.377 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}) \left( \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_3}{2 \text{ mol NaOH}} \right) = 1.189 \times 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_3$$

La concentración de la disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, por tanto, es igual a  $(1.189 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (0.0250 \text{ L}) = 0.0475 \text{ M}$ .

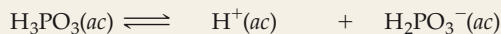
(c) A partir del pH de la disolución, 1.59, se calcula [H<sup>+</sup>] en el equilibrio.

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-1.59) = 10^{-1.59} = 0.026 \text{ M (2 cifras significativas)}$$

Puesto que  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , la inmensa mayoría de los iones en disolución son producto de la primera etapa de la disociación del ácido.



Como se forma un ion  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  por cada ion  $\text{H}^+$  formado, las concentraciones al equilibrio de  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  son iguales:  $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_3^-] = 0.026 \text{ M}$ . La concentración al equilibrio de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  es igual a la concentración inicial menos la cantidad que se disocia para formar  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ :  $[\text{H}_3\text{PO}_3] = 0.0475 \text{ M} - 0.026 \text{ M} = 0.022 \text{ M}$  (2 cifras significativas). Estos resultados se tabulan como sigue:



Inicial	0.0475 M	0	0
Cambio	-0.026 M	+0.026 M	+0.026 M
Equilibrio	0.022 M	0.026 M	0.026 M

El porcentaje de disociación es

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{H}_3\text{PO}_3]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{0.026 \text{ M}}{0.0475 \text{ M}} \times 100\% = 55\%$$

La primera constante de disociación ácida es

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_3]} = \frac{(0.026)(0.026)}{0.022} = 0.30$$

(d) La presión osmótica es una propiedad coligativa y depende de la concentración total de partículas en disolución.  $\infty$  (Sección 13.5) Dado que el HCl es un ácido fuerte, una disolución 0.050 M contiene 0.050 M de  $\text{H}^+(ac)$  y 0.050 M de  $\text{Cl}^-(ac)$ , o un total de 0.100 mol/L de partículas. Por ser un ácido débil, el  $\text{H}_3\text{PO}_3$  se disocia en menor proporción que el HCl y, por tanto, hay menos partículas en la disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . En consecuencia, la presión osmótica de la disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  será menor.

## Resumen y términos clave

**Sección 16.1** En un principio se reconocía a los ácidos y bases por las propiedades de sus disoluciones acuosas. Por ejemplo, los ácidos cambian a rojo el tornasol, en tanto que las bases lo cambian a azul. Arrhenius reconocía que las propiedades de las disoluciones ácidas se deben a los iones  $\text{H}^+(ac)$ , y las de las disoluciones básicas, a los iones  $\text{OH}^-(ac)$ .

**Sección 16.2** El concepto de Brønsted-Lowry de ácidos y bases es de carácter más general que el concepto de Arrhenius y pone énfasis en la transferencia de un protón ( $\text{H}^+$ ) de un ácido a una base. El ion  $\text{H}^+$ , que es simplemente un protón sin electrones de valencia a su alrededor, está fuertemente unido al agua. Por esta razón, se suele emplear el **ion hidronio** ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) para representar la forma predominante del  $\text{H}^+$  en agua, en vez del más sencillo  $\text{H}^+(ac)$ .

Un **ácido de Brønsted-Lowry** es una sustancia que dona un protón a otra sustancia; una **base de Brønsted-Lowry** es una sustancia que acepta un protón de otra sustancia. El agua es una sustancia **anfótera**, esto es, capaz de funcionar ya sea como ácido o como base de Brønsted-Lowry, según la sustancia con la que reacciona.

La **base conjugada** de un ácido de Brønsted-Lowry es la especie que queda después de quitar un protón al ácido. El **ácido conjugado** de una base de Brønsted-Lowry es la especie que se forma agregando un protón a la base. Juntos, un ácido y su base conjugada (o una base y su ácido conjugado) reciben el nombre de **par conjugado ácido-base**.

Las fuerzas ácida y básica de los pares conjugados ácido-base están relacionadas: cuanto más fuerte es un ácido, tanto más débil es su base conjugada; cuanto más débil es un ácido, tanto más fuerte es su base conjugada. En toda reacción ácido-base, la posición del equilibrio favorece la transferencia del protón del ácido más fuerte a la base más fuerte.

**Sección 16.3** El agua se disocia en poca proporción para formar  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{OH}^-(ac)$ . La medida de esta **autodisociación** se expresa mediante la **constante del producto iónico** del agua:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Esta relación describe tanto el agua pura como las disoluciones acuosas. La expresión de  $K_w$  indica que el producto de  $[\text{H}^+]$  por  $[\text{OH}^-]$  es una constante. Por tanto, a medida que

$[H^+]$  aumenta,  $[OH^-]$  disminuye. Las disoluciones ácidas son aquellas que contienen más  $H^+(ac)$  que  $OH^-(ac)$ ; las disoluciones básicas contienen más  $OH^-(ac)$  que  $H^+(ac)$ .

**Sección 16.4** La concentración de  $H^+(ac)$  se puede expresar en términos de **pH**:  $pH = -\log[H^+]$ . A 25°C el pH de una disolución neutra es de 7.00, en tanto que el pH de una disolución ácida es de menos de 7.00, y el pH de una disolución básica es superior a 7.00. La notación  $pX$  también se utiliza para representar el logaritmo negativo de otras cantidades pequeñas, como en el caso de  $pOH$  y  $pK_w$ . El pH de una disolución se mide mediante un pH metro o se estima con ayuda de indicadores ácido-base.

**Sección 16.5** Los ácidos fuertes son electrólitos fuertes que se disocian totalmente en disolución acuosa. Los ácidos fuertes comunes son HCl, HBr, HI,  $HNO_3$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$  y  $H_2SO_4$ . La basicidad de las bases conjugadas de los ácidos fuertes es despreciable.

Las bases fuertes comunes son los hidróxidos iónicos de metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos pesados. La acidez de los cationes de las bases fuertes es despreciable.

**Sección 16.6** Los ácidos débiles son electrólitos débiles; sólo una parte de las moléculas existe en forma disociada en disolución acuosa. El grado de disociación se expresa mediante la **constante de disociación**,  $K_a$ , que es la constante de equilibrio de la reacción  $HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$ , y que también se escribe  $HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$ . Cuanto más grande es el valor de  $K_a$ , tanto más fuerte es el ácido. La concentración de un ácido débil y el valor de su  $K_a$  permiten calcular el pH de una disolución.

Los **ácidos polipróticos**, como el  $H_2SO_4$ , tienen más de un protón disociable. Estos ácidos tienen constantes de disociación ácida cuya magnitud disminuye según el orden  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ . Debido a que casi todo el  $H^+(ac)$  de una disolución de un ácido poliprótico proviene de la primera etapa de disociación, por lo regular se puede estimar satisfactoriamente el pH considerando sólo  $K_{a1}$ .

**Sección 16.7 y 16.8** Son bases débiles el  $NH_3$ , las **aminas** y los aniones de ácidos débiles. La proporción en que una base

débil reacciona con el agua para generar el ácido conjugado correspondiente y  $OH^-$  se mide en función de la **constante de disociación básica**,  $K_b$ , que es la constante de equilibrio de la reacción  $B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(ac) + OH^-(ac)$ , donde B es la base.

La relación entre la fuerza de un ácido y la fuerza de su base conjugada se expresa en términos cuantitativos mediante la ecuación  $K_a \times K_b = K_w$ , donde  $K_a$  y  $K_b$  son las constantes de disociación de los pares conjugados ácido-base.

**Sección 16.9** Las propiedades ácido-base de las sales son atribuibles al comportamiento de sus cationes y aniones respectivos. La reacción de los iones en agua, con un cambio de pH resultante, se llama **hidrólisis**. Los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos y los aniones de los ácidos fuertes no sufren hidrólisis. Siempre actúan como espectadores en la química ácido-base.

**Sección 16.10** La tendencia de una sustancia a mostrar características ácidas o básicas en agua guarda relación con su estructura química. El carácter ácido exige la presencia de un enlace  $H-X$  muy polar. También se favorece la acidez cuando el enlace  $H-X$  es débil y cuando el ion  $X^-$  es muy estable.

En el caso de los **oxiácidos** con el mismo número de grupos  $OH$  y de átomos de  $O$ , la fuerza ácida aumenta con la electro-negatividad del átomo central. En los oxiácidos con el mismo átomo central, la fuerza ácida aumenta con el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central. La estructura de los **ácidos carboxílicos**, que son ácidos orgánicos que contienen el grupo  $COOH$ , también ayuda a comprender su acidez.

**Sección 16.11** El concepto de Lewis de los ácidos y las bases pone énfasis en el par de electrones compartido, en vez del protón. Un **ácido de Lewis** es un receptor de pares de electrones, y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones. El concepto de Lewis es de carácter más general que el concepto de Brønsted-Lowry porque es aplicable a casos en los que el ácido es una sustancia distinta del  $H^+$ . El concepto de Lewis ayuda a explicar por qué muchos cationes metálicos hidratados forman disoluciones ácidas. En general, la acidez de estos cationes aumenta con su carga, y a medida que el ta-

## Ejercicios

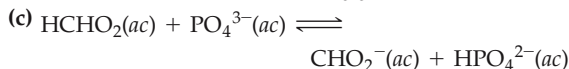
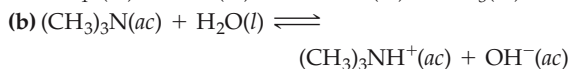
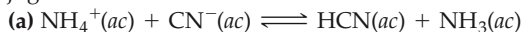
### Ácidos y bases de Arrhenius y de Brønsted-Lowry

- 16.1** Aunque el HCl y el  $H_2SO_4$  tienen propiedades muy diferentes como sustancias puras, sus disoluciones acuosas poseen muchas propiedades en común. Cite algunas propiedades generales de estas disoluciones y explique su comportamiento común en términos de las especies presentes.
- 16.2** Aunque el NaOH y el CaO tiene propiedades muy diferentes, sus disoluciones acuosas poseen muchas propiedades en común. Cite algunas propiedades generales de estas disoluciones y explique su comportamiento común en términos de las especies presentes.
- 16.3** (a) Para los ácidos, ¿cuál es la diferencia entre las definiciones de Arrhenius y de Brønsted-Lowry? (b) El  $NH_3(g)$  y el  $HCl(g)$  reaccionan para formar el sólido iónico

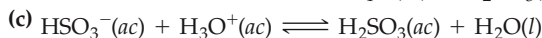
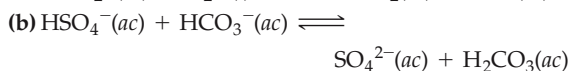
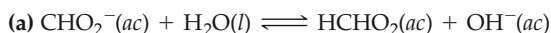
$NH_4Cl(s)$  (Figura 16.3). En esta reacción, ¿cuál sustancia es el ácido de Brønsted-Lowry? ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry?

- 16.4** (a) Para las bases, ¿cuál es la diferencia entre las definiciones de Arrhenius y de Brønsted-Lowry? (b) Cuando el amoníaco se disuelve en agua, se comporta como una base de Arrhenius y también como una base de Brønsted-Lowry. Explique este hecho.
- 16.5** Indique la base conjugada de los ácidos de Brønsted-Lowry siguientes: (a)  $H_2SO_3$ ; (b)  $HC_2H_3O_2$ ; (c)  $H_2AsO_4^-$ ; (d)  $NH_4^+$ .
- 16.6** Indique el ácido conjugado de las bases de Brønsted-Lowry siguientes: (a)  $HAsO_4^{2-}$ ; (b)  $CH_3NH_2$ ; (c)  $SO_4^{2-}$ ; (d)  $H_2PO_4^-$ .
- 16.7** Identifique el ácido de Brønsted-Lowry y la base de Brønsted-Lowry del lado izquierdo de las ecuaciones

siguientes, y además el ácido conjugado y la base conjugada del lado derecho:



- 16.8 Identifique el ácido de Brønsted-Lowry y la base de Brønsted-Lowry del lado izquierdo de las ecuaciones siguientes, y además el ácido conjugado y la base conjugada del lado derecho:



- 16.9 (a) El ion hidrogenooxalato ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ) es anfótero. Escriba una ecuación química balanceada que muestre su comportamiento como ácido frente al agua y otra ecuación que muestre su comportamiento como base frente al agua. (b) ¿Cuál es el ácido conjugado del  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ? ¿Cuál es su base conjugada?
- 16.10 (a) Escriba una ecuación de la reacción en la que  $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_7^-(ac)$  actúa como base en  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . (b) Escriba una ecuación de la reacción en la que  $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_7^-(ac)$  actúa como ácido en  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . (c) ¿Cuál es el ácido conjugado de  $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_7^-$ ? ¿Cuál es su base conjugada?

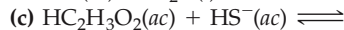
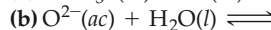
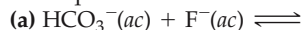
- 16.11 Identifique las especies siguientes como ácido fuerte, ácido débil o especie cuya acidez sea despreciable. Escriba en cada caso la fórmula de su base conjugada: (a)  $\text{HNO}_2$ ; (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (c)  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; (d)  $\text{CH}_4$ ; (e)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (ion relacionado con el  $\text{NH}_4^+$ ).

- 16.12 Identifique las especies siguientes como base fuerte, base débil o especie cuya basicidad sea despreciable. Escriba en cada caso la fórmula de su ácido conjugado: (a)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ; (b)  $\text{HCO}_3^-$ ; (c)  $\text{O}^{2-}$ ; (d)  $\text{Cl}^-$ ; (e)  $\text{NH}_3$ .

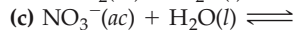
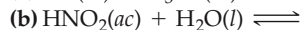
- 16.13 (a) ¿Cuál compuesto,  $\text{HBrO}$  o  $\text{HBr}$ , es el ácido de Brønsted-Lowry más fuerte? (b) ¿Cuál ion,  $\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$ , es la base de Brønsted-Lowry más fuerte? Explique brevemente su elección.

- 16.14 (a) ¿Cuál compuesto,  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HNO}_2$ , es el ácido de Brønsted-Lowry más fuerte? (b) ¿Cuál compuesto,  $\text{NH}_3$  o  $\text{H}_2\text{O}$ , es la base de Brønsted-Lowry más fuerte? Explique brevemente su elección.

- 16.15 Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base; asimismo, prediga si el equilibrio está desplazado a la izquierda o a la derecha de la ecuación:



- 16.16 Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base; asimismo, prediga si el equilibrio está desplazado a la izquierda o a la derecha de la ecuación:



### Autodisociación del agua

- 16.17 (a) ¿Qué significa el término *autodisociación*? (b) Explique por qué el agua pura es mala conductora de la electricidad. (c) Cuando dice que una disolución acuosa es ácida, ¿qué significa esta proposición?
- 16.18 (a) Escriba una ecuación química que ilustre la autodisociación del agua. (b) Escriba la expresión de la constante del producto iónico del agua,  $K_w$ . ¿Por qué  $[\text{H}_2\text{O}]$  no está presente en esta expresión? (c) Cuando se afirma que una disolución es básica, ¿qué significa esta proposición?
- 16.19 Calcule  $[\text{H}^+]$  de cada una de las disoluciones siguientes e indique si la disolución es ácida, básica o neutra: (a)  $[\text{OH}^-]$

$= 0.00005 \text{ M}$ ; (b)  $[\text{OH}^-] = 3.2 \times 10^{-9} \text{ M}$ ; (c) una disolución en la que  $[\text{OH}^-]$  es 100 veces mayor que  $[\text{H}^+]$ .

- 16.20 Calcule  $[\text{OH}^-]$  de cada una de las disoluciones siguientes e indique si la disolución es ácida, básica o neutra: (a)  $[\text{H}^+] = 0.0041 \text{ M}$ ; (b)  $[\text{H}^+] = 3.5 \times 10^{-9} \text{ M}$ ; (c) una disolución en la que  $[\text{H}^+]$  es diez veces mayor que  $[\text{OH}^-]$ .

- 16.21 En el punto de congelación del agua ( $0^\circ\text{C}$ ),  $K_w = 1.2 \times 10^{-15}$ . Calcule  $[\text{H}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$  de una disolución neutra a esta temperatura.

- 16.22 El óxido de deuterio ( $\text{D}_2\text{O}$ , donde D es deuterio, el isótopo de hidrógeno 2) tiene una constante de producto iónico,  $K_w$ , de  $8.9 \times 10^{-16}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Calcule  $[\text{D}^+]$  y  $[\text{OD}^-]$  del  $\text{D}_2\text{O}$  puro (neutro) a esta temperatura.

### Escala de pH

- 16.23 ¿Cuál es el factor por el que cambia  $[\text{H}^+]$  cuando hay un cambio de pH de (a) 2.00 unidades; (b) 0.50 unidades?
- 16.24 Considere dos disoluciones: la disolución A y la disolución B.  $[\text{H}^+]$  de la disolución A es 500 veces mayor que la de la disolución B. ¿Cuál es la diferencia entre los valores de pH de las dos disoluciones?
- 16.25 (a) Si se agrega  $\text{NaOH}$  al agua, ¿cómo cambia  $[\text{H}^+]$ ? ¿Cómo cambia el pH? (b) Estime el pH de una disolución en la que  $[\text{H}^+] = 0.00003 \text{ M}$  empleando las referencias de pH de la figura 16.5. ¿Es ácida o básica la disolución? (c) Si  $\text{pH} = 7.8$ , primero estime y después calcule las concentraciones molares de  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{OH}^-(ac)$  de la disolución.
- 16.26 (a) Si se agrega  $\text{HNO}_3$  al agua, ¿cómo cambia  $[\text{OH}^-]$ ? ¿Cómo cambia el pH? (b) Estime el pH de una disolución en la que  $[\text{OH}^-] = 0.014 \text{ M}$  empleando las referen-

cias de pH de la figura 16.5. ¿Es ácida o básica la disolución? (c) Si  $\text{pH} = 6.6$ , primero estime y después calcule las concentraciones molares de  $\text{H}^+(ac)$  y  $\text{OH}^-(ac)$  de la disolución.

- 16.27 Complete la siguiente tabla calculando los datos que faltan e indicando si la disolución es ácida o básica.

$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pOH	¿ácida o básica?
$7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$				
	$3.6 \times 10^{-10} \text{ M}$			
		8.25		
			5.70	

16.28 Complete la tabla que sigue calculando las entradas que faltan e indicando si la disolución es ácida o básica.

pH	pOH	$[H^+]$	$[OH^-]$	¿ácida o básica?
6.21				
	10.13			
		$3.5 \times 10^{-3} M$		
			$5.6 \times 10^{-4} M$	

### Ácidos y bases fuertes

- 16.31 (a) ¿Qué es un ácido fuerte? (b) Una disolución está rotulada como HCl 0.125 M. ¿Cuál es la  $[H^+]$  en la disolución? (c) ¿Cuáles de los siguientes son ácidos fuertes? HF, HCl, HBr, HI
- 16.32 (a) ¿Qué es una base fuerte? (b) Una disolución está rotulada como Sr(OH)<sub>2</sub> 0.125 M. ¿Cuál es la  $[OH^-]$  en la disolución? (c) ¿Es verdadero o falso el enunciado siguiente? Debido a que el Mg(OH)<sub>2</sub> no es muy soluble, no puede ser una base fuerte. Explique su respuesta.
- 16.33 Calcule el pH de las siguientes disoluciones de ácidos fuertes: (a) HBr  $8.5 \times 10^{-3} M$ ; (b) 1.52 g de HNO<sub>3</sub> en 575 mL de disolución; (c) 5.00 mL de HClO<sub>4</sub> 0.250 M diluidos a 50.0 mL; (d) una disolución preparada por la mezcla de 10.0 mL de HBr 0.100 M con 20.0 mL de HCl 0.200 M.
- 16.34 Calcule el pH de las siguientes disoluciones de ácidos fuertes: (a) HNO<sub>3</sub> 0.0575 M; (b) 0.723 g de HClO<sub>4</sub> en 2.00 L de disolución; (c) 5.00 mL de HCl 1.00 M diluidos a 0.750 L; (d) una mezcla constituida por 50.0 mL de HCl 0.020 M y 125 mL de HI 0.010 M.
- 16.35 Calcule  $[OH^-]$  y el pH de (a) Sr(OH)<sub>2</sub>  $1.5 \times 10^{-3} M$ ; (b) 2.250 g de LiOH en 250.0 mL de disolución; (c) 1.00 mL de NaOH 0.175 M diluido a 2.00 L; (d) una disolución formada por 5.00 mL de KOH 0.105 M y 15.0 mL de Ca(OH)<sub>2</sub>  $9.5 \times 10^{-2} M$ .
- 16.36 Calcule  $[OH^-]$  y el pH de las siguientes disoluciones de bases fuertes: (a) KOH 0.0050 M; (b) 2.055 g de KOH en 500.0 mL de disolución; (c) 10.0 mL de Ca(OH)<sub>2</sub> 0.250 M diluidos a 500.0 mL; (d) una disolución formada por 10.0 mL de Ba(OH)<sub>2</sub> 0.015 M y 30.0 mL de NaOH  $7.5 \times 10^{-3} M$ .
- 16.37 Calcule la concentración de una disolución acuosa de NaOH cuyo pH es de 11.50.
- 16.38 Calcule la concentración de una disolución acuosa de Ca(OH)<sub>2</sub> cuyo pH es de 12.00.
- 16.39 Calcule el pH de una disolución que se prepara agregando 15.00 g de hidruro de sodio (NaH) a suficiente agua para tener 2.500 L de disolución.
- 16.40 Calcule el pH de una disolución que se prepara agregando 2.50 g de óxido de litio (Li<sub>2</sub>O) a suficiente agua para tener 1.200 L de disolución.

### Ácidos débiles

- 16.41 Escriba la ecuación química y la expresión de la  $K_a$  de la disociación de los ácidos siguientes en disolución acuosa. Primero muestre la reacción con  $H^+(ac)$  como un producto y luego con el ion hidronio: (a) HBrO<sub>2</sub>; (b) HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.
- 16.42 Escriba la ecuación química y la expresión de la  $K_a$  de la disociación ácida de los ácidos siguientes en disolución acuosa. Primero muestre la reacción con  $H^+(ac)$  como un producto y luego con el ion hidronio: (a) HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>; (b) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- 16.43 El ácido láctico (HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) tiene un hidrógeno ácido. Una disolución 0.10 M de ácido láctico tiene un pH de 2.44. Calcule  $K_a$ .
- 16.44 El ácido fenilacético (HC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>) es una de las sustancias que se acumulan en la sangre de los pacientes con fenilcetonuria, un trastorno hereditario que produce retardo mental o incluso la muerte. El pH de una disolución 0.085 M de HC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> resulta ser de 2.68. Calcule el valor de la  $K_a$  de este ácido.
- 16.45 Una disolución 0.200 M de un ácido débil HA está disociada en un 9.4%. Con base en esta información calcule  $[H^+]$ ,  $[A^-]$ ,  $[HA]$  y la  $K_a$  de HA.
- 16.46 La disolución 0.100 M de ácido cloroacético (ClCH<sub>2</sub>COOH) está disociada en un 11.0%. Con base en esta información calcule  $[ClCH_2COO^-]$ ,  $[H^+]$ ,  $[ClCH_2COOH]$  y la  $K_a$  del ácido tricloroacético.
- 16.47 Cierta muestra de vinagre tiene un pH de 2.90. Suponiendo que el único ácido que el vinagre contiene es ácido acético ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ), calcule la concentración de ácido acético en el vinagre.
- 16.48 ¿Cuántos moles de HF ( $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$ ) deben estar presentes en 0.500 L para formar una disolución con un pH de 2.70?
- 16.49 La constante de disociación ácida del ácido benzoico (HC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>) es de  $6.3 \times 10^{-5}$ . Calcule las concentraciones al equilibrio de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> y HC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> en la disolución si la concentración inicial de HC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> es 0.050 M.
- 16.50 La constante de disociación ácida del ácido hipocloroso (HClO) es de  $3.0 \times 10^{-8}$ . Calcule las concentraciones de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ClO<sup>-</sup> y HClO al equilibrio si la concentración inicial de HClO es 0.0075 M.
- 16.51 Calcule el pH de las siguientes disoluciones (los valores de  $K_a$  y  $K_b$  se encuentran en el Apéndice D): (a) ácido propiónico (HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>) 0.095 M; (b) ion hidrogenocromato (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 0.100 M; (c) piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) 0.120 M.

- 16.52** Determine el pH de las disoluciones siguientes (los valores de  $K_a$  y  $K_b$  se dan en el Apéndice D): (a) ácido hipocloroso 0.125 M; (b) fenol 0.0085 M; (c) hidroxilamina 0.095 M.
- 16.53** La sacarina, un sustituto del azúcar, es un ácido débil con  $pK_a = 2.32$  a 25°C. Se disocia en disolución acuosa como sigue:
- $$\text{HNC}_7\text{H}_4\text{SO}_3(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{NC}_7\text{H}_4\text{SO}_3^-(ac)$$
- ¿Cuál es el pH de una disolución 0.10 M de esta sustancia?
- 16.54** El ingrediente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico ( $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ ), un ácido monoprótico con  $K_a = 3.3 \times 10^{-4}$  a 25°C. ¿Cuál es el pH de una disolución obtenida disolviendo dos tabletas de aspirina extraconcentradas, con 500 mg de ácido acetilsalicílico cada una, en 250 mL de agua?
- 16.55** Calcule el porcentaje de disociación del ácido hidrazoico ( $\text{HN}_3$ ) en disoluciones de las concentraciones siguientes (véase la  $K_a$  en el Apéndice D): (a) 0.400 M; (b) 0.100 M; (c) 0.0400 M.
- 16.56** Calcule el porcentaje de disociación del  $\text{HCrO}_4^-$  en disoluciones de las concentraciones siguientes (véase la  $K_a$  en el Apéndice D): (a) 0.250 M; (b) 0.0800 M; (c) 0.0200 M.
- 16.57** Demuestre que en el caso de un ácido débil el porcentaje de disociación debe variar con el inverso de la raíz cuadrada de la concentración del ácido.
- 16.58** En el caso de disoluciones de un ácido débil, una gráfica de pH en función del logaritmo de la concentración inicial de ácido debe ser una línea recta. ¿Qué representa la magnitud de la pendiente de esa recta?
- 16.59** El ácido cítrico, presente en los frutos cítricos, es un ácido triprótico (Tabla 16.3). Calcule el pH y la concentración de ion citrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) de una disolución 0.050 M de ácido cítrico. Explique las aproximaciones o suposiciones que haga en sus cálculos.
- 16.60** El ácido tartárico está presente en muchos frutos, como las uvas, y a él se debe en parte la textura seca de ciertos vinos. Calcule el pH y la concentración de ion tartrato ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) de una disolución 0.250 M de ácido tartárico, cuyas constantes de disociación ácida se incluyen en la tabla 16.3. Explique las aproximaciones o suposiciones que haga en sus cálculos.

### Bases débiles

- 16.61** ¿Cuál es la característica estructural fundamental de todas las bases de Brønsted-Lowry?
- 16.62** Cite dos tipos de moléculas o iones que comúnmente funcionan como bases débiles.
- 16.63** Escriba la ecuación química y la expresión de la  $K_b$  de la hidrólisis de las siguientes bases en disolución acuosa: (a) dimetilamina,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ; (b) ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ ; (c) ion formiato,  $\text{CHO}_2^-$ .
- 16.64** Escriba la ecuación química y la expresión de la  $K_b$  de la reacción de las siguientes bases con agua: (a) propilamina,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ; (b) ion monohidrogenofosfato,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; (c) ion benzoato,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ .
- 16.65** Calcule la concentración molar de iones  $\text{OH}^-$  de una disolución 0.075 M de etilamina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) ( $K_b = 6.4 \times 10^{-4}$ ). Calcule el pH de esta disolución.
- 16.66** Calcule la concentración molar de iones  $\text{OH}^-$  de una disolución 1.15 M de ion hipobromito ( $\text{HBrO}^-$ ) ( $K_b = 4.0 \times 10^{-6}$ ). ¿Cuál es el pH de esta disolución?
- 16.67** La efedrina, un estimulante del sistema nervioso central, se usa en rocíos nasales como descongestionante. Este compuesto es una base orgánica débil:
- $$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$$
- Una disolución 0.035 M de efedrina tiene un pH de 11.33. (a) ¿Cuáles son las concentraciones al equilibrio de  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+$  y  $\text{OH}^-$ ? (b) Calcule la  $K_b$  de la efedrina.
- 16.68** La codeína ( $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ ) es una base orgánica débil. Una disolución  $5.0 \times 10^{-3}$  M de codeína tiene un pH de 9.95. Calcule el valor de la  $K_b$  de esta sustancia. ¿Cuál es el  $pK_b$  de esta base?

### Relación entre $K_a$ y $K_b$ ; propiedades ácido-base de las sales

- 16.69** Aunque en el apéndice D aparece la constante de disociación ácida del fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), no se incluye la constante de disociación básica del ion fenolato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ). (a) Explique por qué no es necesario incluir tanto la  $K_a$  del fenol como la  $K_b$  del ion fenolato. (b) Calcule la  $K_b$  del ion fenolato. (c) ¿Es el ion fenolato una base más fuerte o más débil que el amoníaco?
- 16.70** Se puede calcular la  $K_b$  del ion carbonato si se conocen los valores de las  $K_a$  del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). (a) ¿Se usa la  $K_{a1}$  o la  $K_{a2}$  del ácido carbónico para calcular la  $K_b$  del ion carbonato? Explique su respuesta. (b) Calcule la  $K_b$  del ion carbonato. (c) Diga si el ion carbonato es una base más débil o más fuerte que el amoníaco.
- 16.71** (a) Si la  $K_a$  del ácido acético es de  $1.8 \times 10^{-5}$  y la del ácido hipocloroso es de  $3.0 \times 10^{-8}$ , ¿cuál es el ácido más fuerte? (b) ¿Cuál es la base más fuerte: el ion acetato o el ion hipoclorito? (c) Calcule los valores de  $K_b$  de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  y  $\text{ClO}^-$ .
- 16.72** (a) Si la  $K_b$  del amoníaco es de  $1.8 \times 10^{-5}$  y la de la hidroxilamina es de  $1.1 \times 10^{-8}$ , ¿cuál es la base más fuerte? (b) ¿Cuál es el ácido más fuerte: el ion amonio o el ion hidroxilamonio? (c) Calcule los valores de  $K_b$  de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{H}_3\text{NOH}^+$ .
- 16.73** Con base en datos del apéndice D, calcule  $[\text{OH}^-]$  y el pH de las disoluciones siguientes: (a)  $\text{NaCN}$  0.10 M; (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.080 M; (c) una mezcla 0.10 M respecto a  $\text{NaNO}_2$  y 0.20 M respecto a  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ .
- 16.74** Con base en datos del apéndice D, calcule  $[\text{OH}^-]$  y el pH de las disoluciones siguientes: (a)  $\text{NaF}$  0.036 M; (b)  $\text{Na}_2\text{S}$  0.127 M; (c) una mezcla que es 0.035 M en  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y 0.055 M en  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .
- 16.75** Diga si las disoluciones acuosas de los compuestos siguientes son ácidas, básicas o neutras: (a)  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; (b)  $\text{FeCl}_3$ ; (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (d)  $\text{KClO}_4$ ; (e)  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ .

- 16.76** Diga si las disoluciones acuosas de las sustancias siguientes son ácidas, básicas o neutras: **(a)** CsBr; **(b)** Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **(c)** KCN; **(d)** [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]Cl; **(e)** KHSO<sub>4</sub>.
- 16.77** Una sal desconocida puede ser NaF, NaCl o NaOCl. Al disolver 0.050 mol de la sal en agua para formar 0.500 L de disolución, el pH de ésta es de 8.08. ¿De qué sal se trata?
- 16.78** Una sal desconocida puede ser KBr, NH<sub>4</sub>Cl, KCN o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Si una disolución 0.100 M de la sal es neutra, ¿de qué sal se trata?
- 16.79** El ácido sórbico (HC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>) es un ácido monoprótico débil con  $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$ . Su sal (sorbato de potasio) se agrega al queso para inhibir la formación de mohos. ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 11.25 g de sorbato de potasio en 1.75 L de disolución?
- 16.80** El fosfato trisódico (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) se vende en las ferreterías como FTS y se usa como agente limpiador. El rótulo de una caja de FTS advierte que la sustancia es muy básica (cáustica o alcalina). ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 50.0 g de FTS en un litro de disolución?

### Carácter ácido-base y estructura química

- 16.81** ¿De qué modo depende la fuerza ácida de un oxiácido de **(a)** la electronegatividad del átomo central; **(b)** el número de átomos de oxígeno no protonados de la molécula?
- 16.82** **(a)** ¿Cómo varía la fuerza de un ácido con la polaridad y la fortaleza del enlace H—X? **(b)** ¿Cómo varía la acidez del ácido binario de un elemento en función de la electronegatividad del elemento? ¿Qué relación hay entre lo anterior y la posición del elemento en la tabla periódica?
- 16.83** Explique las observaciones siguientes: **(a)** el HNO<sub>3</sub> es un ácido más fuerte que el HNO<sub>2</sub>; **(b)** el H<sub>2</sub>S es un ácido más fuerte que el H<sub>2</sub>O; **(c)** el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un ácido más fuerte que el HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>; **(d)** el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un ácido más fuerte que el H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>; **(e)** el CCl<sub>3</sub>COOH es un ácido más fuerte que el CH<sub>3</sub>COOH.
- 16.84** Explique las observaciones siguientes: **(a)** el HCl es un ácido más fuerte que el H<sub>2</sub>S; **(b)** el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es un ácido más fuerte que el H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>; **(c)** el HBrO<sub>3</sub> es un ácido más fuerte que el HBrO<sub>2</sub>; **(d)** el H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es un ácido más fuerte que el HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>; **(e)** el ácido benzoico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) es un ácido más fuerte que el fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH).
- 16.85** Con base en su composición y estructura y en las relaciones de los ácidos y bases conjugados, identifique la base más fuerte de los pares siguientes: **(a)** BrO<sup>-</sup> o ClO<sup>-</sup>; **(b)** BrO<sup>-</sup> o BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>; **(c)** HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.
- 16.86** Con base en su composición y estructura y en las relaciones de los ácidos y bases conjugados, identifique la base más fuerte de los pares siguientes: **(a)** NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; **(b)** PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> o AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; **(c)** HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.
- 16.87** Indique si los enunciados siguientes son verdaderos o falsos. Corrija los que sean falsos de modo que sean verdaderos. **(a)** En general, la acidez de los ácidos binarios aumenta de izquierda a derecha en una fila dada de la tabla periódica. **(b)** En una serie de ácidos con el mismo átomo central, la fuerza ácida aumenta con el número de átomos de hidrógeno unidos al átomo central. **(c)** El ácido hidrotelúrico (H<sub>2</sub>Te) es un ácido más fuerte que el H<sub>2</sub>S porque el Te es más electronegativo que el S.
- 16.88** Indique si los enunciados siguientes son verdaderos o falsos. Corrija los que sean falsos de modo que sean verdaderos. **(a)** La fuerza ácida de una serie de moléculas H—X aumenta con el tamaño de X. **(b)** En el caso de los ácidos que tienen una misma estructura general pero cuyo átomo central tiene diferente electronegatividad, la fuerza ácida disminuye al aumentar la electronegatividad del átomo central. **(c)** El ácido más fuerte que se conoce es el HF, porque el flúor es el elemento más electronegativo.

### Ácidos y bases de Lewis

- 16.89** Si una sustancia es una base de Arrhenius, ¿es necesariamente una base de Brønsted-Lowry? ¿Es necesariamente una base de Lewis? Explique su respuesta.
- 16.90** Si una sustancia es un ácido de Lewis, ¿es necesariamente un ácido de Brønsted-Lowry? ¿Es necesariamente un ácido de Arrhenius? Explique su respuesta.
- 16.91** Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis entre los reactivos de las reacciones siguientes:
- (a)**  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{ac}) + 3\text{ClO}_4^{-}(\text{ac})$
- (b)**  $\text{CN}^{-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{ac}) + \text{OH}^{-}(\text{ac})$
- (c)**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{g}) + \text{BF}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NBF}_3(\text{s})$
- (d)**  $\text{HIO}(\text{lq}) + \text{NH}_2^{-}(\text{lq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{lq}) + \text{IO}^{-}(\text{lq})$   
(lq) denota amoníaco líquido como disolvente
- 16.92** Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis entre los reactivos de las reacciones siguientes:
- (a)**  $\text{HNO}_2(\text{ac}) + \text{OH}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NO}_2^{-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (b)**  $\text{FeBr}_3(\text{s}) + \text{Br}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{FeBr}_4^{-}(\text{ac})$
- (c)**  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{ac})$
- (d)**  $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac})$
- 16.93** Indique cuál componente de cada par produce la disolución acuosa más ácida: **(a)** K<sup>+</sup> o Cu<sup>2+</sup>; **(b)** Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>; **(c)** Al<sup>3+</sup> o Ga<sup>3+</sup>. Explique su respuesta.
- 16.94** Indique cuál componente de cada par produce la disolución acuosa más ácida: **(a)** ZnBr<sub>2</sub> o CdCl<sub>2</sub>; **(b)** CuCl o Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **(c)** Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o NiBr<sub>2</sub>. Explique su respuesta.

### Ejercicios adicionales

- 16.95** Indique si los enunciados siguientes son correctos o incorrectos. En el caso de los incorrectos, explique cuál es el error.
- (a)** Todo ácido de Brønsted-Lowry es también un ácido de Lewis; **(b)** Todo ácido de Lewis es también un ácido de Brønsted-Lowry; **(c)** Los ácidos conjugados de las

bases débiles forman soluciones más ácidas que los ácidos conjugados de las bases fuertes; **(d)** El ion K<sup>+</sup> es ácido en agua porque vuelve más ácidas las moléculas de agua de hidratación; **(e)** El porcentaje de disociación de un ácido débil en agua aumenta conforme la concentración del ácido disminuye.



- 16.96** Indique si los enunciados siguientes son correctos o incorrectos. En el caso de los incorrectos, explique cuál es el error.  
**(a)** Toda base de Arrhenius es también una base de Brønsted-Lowry.  
**(b)** Todo ácido de Brønsted-Lowry es una base de Lewis.  
**(c)** Las bases conjugadas de los ácidos fuertes forman disoluciones más básicas que las bases conjugadas de los ácidos débiles.  
**(d)** El ion  $\text{Al}^{3+}$  es ácido en agua porque vuelve más ácidas las moléculas de agua de hidratación.  
**(e)** El porcentaje de disociación de una base débil en agua aumenta con la concentración de la base.
- 16.97** La hemoglobina juega un papel en una serie de equilibrios en los que hay protonación/desprotonación y oxigenación/desoxigenación. La reacción global es aproximadamente la siguiente:
- $$\text{HbH}^+(ac) + \text{O}_2(ac) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(ac) + \text{H}^+(ac)$$
- donde Hb representa la hemoglobina, y  $\text{HbO}_2$ , la oxihemoglobina. **(a)** La concentración de  $\text{O}_2$  es mayor en los pulmones que en los tejidos. ¿Qué efecto tiene una  $[\text{O}_2]$  grande en la posición de este equilibrio? **(b)** El pH normal de la sangre es de 7.4. ¿Es la sangre ácida, básica o neutra? **(c)** Si el pH de la sangre baja debido a la presencia de grandes cantidades de productos metabólicos ácidos, se produce un trastorno conocido como acidosis. ¿Qué efecto tiene una reducción del pH sanguíneo en la capacidad de la hemoglobina para transportar  $\text{O}_2$ ?
- 16.98** ¿Cuál es el pH de una disolución  $2.5 \times 10^{-9} \text{ M}$  de NaOH?  
**16.99** ¿Cuál de las disoluciones siguientes tiene un pH más alto? **(a)** una disolución 0.1 M de un ácido fuerte o una disolución 0.1 M de un ácido débil; **(b)** una disolución 0.1 M de un ácido con  $K_a = 2 \times 10^{-3}$  o de uno con  $K_a = 8 \times 10^{-6}$ ; **(c)** una disolución 0.1 M de una base con  $\text{p}K_b = 4.5$  o de una con  $\text{p}K_b = 6.5$ .
- 16.100** El ion hidrogenoformato ( $\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$ ) es un ácido monoprótico débil. Cuando se disuelven 525 mg de hidrogenoformato de potasio en agua suficiente para preparar 250 mL de disolución, el pH de ésta es de 4.24. **(a)** Calcule la  $K_a$  de este ácido. **(b)** Calcule el porcentaje de disociación del ácido.
- [16.101]** Un ácido hipotético  $\text{H}_2\text{X}$  es fuerte y es diprótico. **(a)** Calcule el pH de una disolución 0.050 M de  $\text{H}_2\text{X}$ , suponiendo que sólo se disocia un protón por molécula de ácido. **(b)** Calcule el pH de la disolución del inciso (a), ahora suponiendo que ambos protones de cada molécula de ácido se disocia totalmente. **(c)** En un experimento se observa que el pH de una disolución 0.050 M de  $\text{H}_2\text{X}$  es de 1.27. Comente acerca de las fuerzas relativas de  $\text{H}_2\text{X}$  y  $\text{HX}^-$ . **(d)** ¿Cómo sería (ácida, básica o neutra) una disolución de la sal NaHX? Explique su respuesta.
- 16.102** Organice las siguientes disoluciones 0.10 M en orden de acidez creciente (pH decreciente): (i)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; (ii)  $\text{NaNO}_3$ ; (iii)  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; (iv) NaF; (v)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .
- [16.103]** ¿Cuáles son las concentraciones de  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en una disolución 0.0250 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ?
- [16.104]** Muchas moléculas orgánicas moderadamente grandes que contienen átomos de nitrógeno básicos no son muy solubles en agua como especies neutras, pero suelen ser mucho más solubles en forma de sales ácidas. Suponiendo que el pH en el estómago es de 2.5, indique si los siguientes compuestos estarían presentes en el estómago como base neutra o en la forma protonada: nicotina,  $K_b = 7 \times 10^{-7}$ ; caféina,  $K_b = 4 \times 10^{-14}$ ; estricnina,  $K_b = 1 \times 10^{-6}$ ; quinina,  $K_b = 1.1 \times 10^{-6}$ .
- [16.105]** El aminoácido glicina ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) participa en los equilibrios siguientes en agua:
- $$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = 4.3 \times 10^{-3}$$
- $$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{OH}^- \quad K_b = 6.0 \times 10^{-5}$$
- (a)** Use los valores de  $K_a$  y  $K_b$  para estimar la constante de equilibrio de la transferencia protónica intramolecular para formar un ion dipolo:
- $$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$$
- ¿Qué suposiciones es necesario hacer? **(b)** ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa 0.050 M de glicina? **(c)** ¿Cuál sería la forma predominante de la glicina en una disolución de pH 13? ¿Y de pH 1?
- [16.106]** En la tabla 16.2 se muestra la estructura de Lewis del ácido acético. La sustitución de átomos de hidrógeno del carbono por átomos de cloro provoca un aumento de la acidez, como se observa:

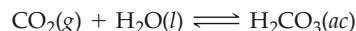
Ácido	Fórmula	$K_a$ (25°C)
Acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.8 \times 10^{-5}$
Cloroacético	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$1.4 \times 10^{-3}$
Dicloroacético	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$3.3 \times 10^{-2}$
Tricloroacético	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$2 \times 10^{-1}$

Empleando las estructuras de Lewis como base de su análisis, explique la tendencia que se observa en cuanto a la acidez de la serie. Calcule el pH de una disolución 0.010 M de cada ácido.

### Ejercicios integradores

- 16.107** Calcule el número de iones  $\text{H}^+(ac)$  presentes en 1.0 mL de agua pura a 25°C.
- 16.108** El volumen del estómago de un adulto fluctúa entre 50 mL cuando está vacío y 1 L cuando está lleno. Si su volumen es de 400 mL y su contenido tiene un pH de 2, ¿cuántos moles de  $\text{H}^+$  contiene? Suponiendo que todo el  $\text{H}^+$  proviene de HCl, ¿cuántos gramos de hidrogenocarbonato de sodio neutralizarán totalmente el ácido del estómago?

- 16.109** En los últimos 40 años, los niveles atmosféricos de  $\text{CO}_2$  han aumentado en cerca del 20%, de 315 ppm a 375 ppm. **(a)** Dado que hoy en día el pH promedio de la lluvia limpia y no contaminada es de 5.4, determine el pH de la lluvia no contaminada de hace 40 años. Suponga que el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) formado por la reacción de  $\text{CO}_2$  con agua es el único factor que influye en el pH.



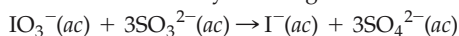
- (b)** ¿Qué volumen de  $\text{CO}_2$  a 25°C y 1 atm se disuelve en un cubo de 20.0 L de agua de lluvia actual?

[16.110] En muchas reacciones la adición de  $\text{AlCl}_3$  produce el mismo efecto que la adición de  $\text{H}^+$ . (a) Dibuje una estructura de Lewis del  $\text{AlCl}_3$  en la que ningún átomo tenga carga formal, y determine su estructura aplicando el método RPENV. (b) ¿Qué característica es notable acerca de la estructura del inciso (a), que ayuda a comprender el carácter ácido del  $\text{AlCl}_3$ ? (c) Prediga el resultado de la reacción entre  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{NH}_3$  en un disolvente que no participe como reactivo. (d) ¿Cuál teoría ácido-base es la más idónea para analizar las semejanzas entre  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{H}^+$ ?

[16.111] ¿Cuál es el punto de ebullición de una disolución 0.10 M de  $\text{NaHSO}_4$  si la disolución tiene una densidad de 1.002 g/mL?

[16.112] La cocaína es una base orgánica débil cuya fórmula molecular es  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Una disolución acuosa de cocaína resultó tener un pH de 8.53 y una presión osmótica de 52.7 torr a 15°C. Calcule la  $K_b$  de la cocaína.

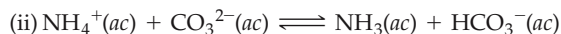
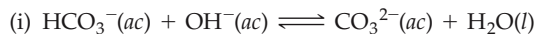
[16.113] El sulfito reduce el ion yodato según la reacción siguiente:



La velocidad de esta reacción es de primer orden respecto a  $\text{IO}_3^-$ , de primer orden respecto a  $\text{SO}_3^{2-}$  y de primer orden respecto a  $\text{H}^+$ . (a) Escriba la ecuación de velocidad de la reacción. (b) ¿Por qué factor cambiará la velocidad de la reacción si se reduce el pH de 5.00 a 3.50? ¿Es más rápida o más lenta la reacción al pH más bajo? (c) Con base en los conceptos analizados en la sección 14.6, explique cómo es que la reacción depende del pH pese a que el  $\text{H}^+$  no aparece en la reacción global.

[16.114] (a) Con base en las constantes de disociación del apéndice D, determine el valor de la constante de equilibrio de las reacciones siguientes. (Recuerde que, cuando se su-

man las reacciones, las constantes de equilibrio correspondientes se multiplican.)



(b) Se acostumbra emplear flechas únicas en las reacciones cuando la reacción directa es apreciable ( $K$  es mucho mayor que 1) o cuando los productos escapan del sistema, de modo que nunca se establece el equilibrio. Siguiendo esta convención, ¿cuál de estos equilibrios se podría escribir con una sola flecha?

[16.115] El ácido láctico,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , debe su nombre al hecho de que está presente en la leche agria como producto de la acción bacteriana. Asimismo, es la causa del adolorimiento de los músculos después de un ejercicio vigoroso. (a) El  $\text{p}K_a$  del ácido láctico es de 3.85. Compárelo con el valor correspondiente al ácido propiónico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{p}K_a = 4.89$ ) y explique la diferencia. (b) Calcule la concentración de ion lactato en una disolución 0.050 M de ácido láctico. (c) Cuando se mezcla una disolución de lactato de sodio,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})\text{Na}$ , con una disolución acuosa de cobre(II), es posible obtener una sal sólida de lactato de cobre(II) en forma de hidrato azul verdoso:  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . El análisis elemental del sólido indica que éste contiene 22.9% de Cu y 26.0% de C en masa. ¿Cuál es el valor de  $x$  en la fórmula del hidrato? (d) La constante de disociación ácida del ion  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  es de  $1.0 \times 10^{-8}$ . Con base en este valor y en la constante de disociación ácida del ácido láctico, prediga si una disolución de lactato de cobre(II) será ácida, básica o neutra. Explique su respuesta.



## Ejercicios con el CD-ROM

16.116 En la simulación **Ácidos y bases (Acids and Bases, eCapítulo 16.4)** se puede medir el pH de disoluciones acuosas de 13 compuestos distintos. (a) Haga una lista de los compuestos disponibles en la simulación e identifique cada uno como ácido fuerte, ácido débil, base fuerte o base débil. (b) Con respecto a cada compuesto, mida y registre el pH de una disolución 0.05 M.

16.117 (a) Con base en datos de la simulación **Ácidos y bases (Acids and Bases, eCapítulo 16.4)**, calcule la  $K_a$  del  $\text{HNO}_2$ . (b) Determine el porcentaje de disociación del  $\text{HNO}_2$  a concentraciones 2.0 M, 0.20 M, 0.020 M y 0.0020 M. (c) Explique la tendencia del porcentaje de disociación con base en el principio de Le Châtelier.

16.118 La animación **Introducción a los ácidos acuosos (Introduction to Aqueous Acids, eCapítulo 16.5)** ilustra la disociación en agua de dos ácidos fuertes y un ácido débil. (a) Considerando que los tres se disocian y producen ion hidrógeno en agua, ¿en qué difiere el comportamiento del ácido débil respecto al de los ácidos fuertes? (b) ¿Cuál es la consecuencia de esta diferencia en términos de pH?

16.119 La animación **Introducción a las bases acuosas (Introduction to Aqueous Bases, eCapítulo 16.5)** ilustra la di-

sociación de una base débil. (a) Escriba la ecuación que corresponde a la hidrólisis de amoníaco en agua. (b) En la animación la molécula de amoníaco se hidroliza y produce hidróxido de amonio. ¿Qué característica del comportamiento del amoníaco en agua hace del amoníaco una base débil?

16.120 La  $K_b$  del amoníaco es de  $1.8 \times 10^{-5}$ . (a) Calcule la concentración de amoníaco acuoso que tendría un pH de 8.5. Use la simulación **Ácidos y bases (Acids and Bases, eCapítulo 16.4)** para comprobar su respuesta. (b) ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis del amoníaco a esta concentración?

16.121 Experimente con la disociación de un ácido débil mediante la simulación **Constante de equilibrio (Equilibrium Constant, eCapítulo 16.6)**. Elija la reacción  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  y capture la  $K_a$  del ácido acético ( $1.8 \times 10^{-5}$ ). (a) Capture una concentración inicial de HA de 0.1 M y determine la concentración al equilibrio de  $\text{H}^+$ . (b) En qué porcentaje cambió la concentración de HA? (c) En qué porcentaje cambió la concentración de  $\text{H}^+$ ? (d) Calcule el pH y el pOH de la disolución 0.1 M de ácido acético.

# Capítulo 17

## Aspectos adicionales de los equilibrios acuosos

Cavernas de Luray, Virginia. Las estalactitas se forman como carámbanos cuando se deposita carbonato de calcio disuelto por goteo de aguas subterráneas desde el techo de una caverna de piedra caliza.



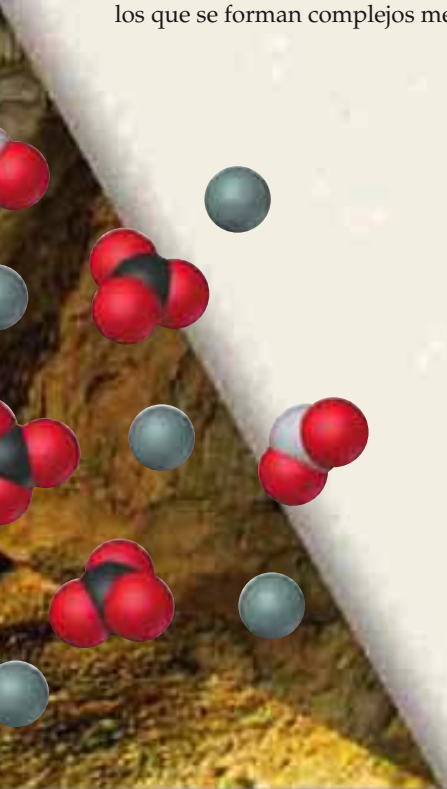
- 17.1 Efecto del ion común
- 17.2 Disoluciones amortiguadoras
- 17.3 Titulaciones ácido-base
- 17.4 Equilibrios de solubilidad
- 17.5 Factores que afectan en la solubilidad
- 17.6 Precipitación y separación de iones
- 17.7 Análisis cualitativo de elementos metálicos

**EL AGUA ES** el disolvente más común y más importante en este planeta. En cierto sentido, es el disolvente de la vida. Es difícil imaginar cómo podría existir la materia viva con toda su complejidad con cualquier líquido distinto del agua como disolvente. El agua ocupa esta posición de importancia no sólo en virtud de su abundancia, sino además por su excepcional capacidad para disolver una extensa variedad de sustancias. Las disoluciones acuosas presentes en la naturaleza, como los fluidos biológicos y el agua de mar, contienen muchos solutos. En consecuencia, se establecen simultáneamente numerosos equilibrios en estas disoluciones.

En este capítulo daremos un paso hacia la comprensión de estas complejas disoluciones examinando en primer término otras aplicaciones de los equilibrios ácido-base. Después ampliaremos nuestra exposición para incluir dos tipos adicionales de equilibrios acuosos: aquéllos en los que intervienen sales poco solubles, y otros en los que se forman complejos metálicos en disolución.

### ► Lo que veremos ◀

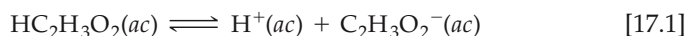
- En primer término consideraremos un ejemplo específico del principio de Le Châtelier conocido como *efecto del ion común*.
- A continuación consideraremos la composición de las *disoluciones amortiguadoras* o *búferes* y conoceremos cómo resisten el cambio de pH cuando se adicionan pequeñas cantidades de ácido fuerte o base fuerte.
- Después examinaremos detenidamente la titulación ácido-base, y exploraremos la forma de determinar el pH en cualquier punto de esta titulación.
- Más adelante aprenderemos a utilizar las constantes de equilibrio conocidas como *constantes del producto de solubilidad* para determinar la medida en que una sal poco soluble se disuelve en agua, e investigaremos algunos de los factores que influyen en la solubilidad.
- Prosiguiendo con el estudio de los equilibrios de solubilidad, aprenderemos a precipitar selectivamente los iones.
- El capítulo concluye con una explicación de cómo se aplican los principios de solubilidad y de formación de complejos para identificar cualitativamente los iones en disolución.



## 17.1 Efecto del ion común

En el capítulo 16 examinamos las concentraciones al equilibrio de los iones de disoluciones que contenían un ácido débil o una base débil. Ahora consideraremos disoluciones que contienen no sólo un ácido débil, como el ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ), sino además una sal soluble de ese ácido, como  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , por ejemplo. ¿Qué ocurre cuando se agrega  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a una disolución de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ? Debido a que el  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  es una base débil, el pH de la disolución aumenta; es decir,  $[\text{H}^+]$  disminuye. Sin embargo, es interesante examinar este efecto desde la perspectiva del principio de Le Châtelier.  $\infty$  (Sección 15.6)

Al igual que casi todas las sales, el  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es un electrólito fuerte. En consecuencia, se disocia totalmente en disolución acuosa para formar iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . En cambio, el  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es un electrólito débil que se disocia como sigue:



La adición de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , proveniente de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , provoca que este equilibrio se desplace a la izquierda, con lo cual disminuye la concentración al equilibrio de  $\text{H}^+(ac)$ .



La adición de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  desplaza el equilibrio y reduce  $[\text{H}^+]$

La disociación del ácido débil  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  disminuye cuando se agrega el electrólito fuerte  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , que tiene un ion en común con él. Se puede generalizar esta observación, que se conoce como **efecto del ion común**: *el grado de disociación de un electrólito débil disminuye cuando se agrega a la disolución un electrólito fuerte que tiene un ion en común con el electrólito débil*. Los EJERCICIOS TIPO 17.1 y 17.2 ilustran la forma de calcular las concentraciones al equilibrio cuando una disolución contiene una mezcla de un electrólito débil y un electrólito fuerte que tienen un ion común. Los procedimientos son semejantes a los que se aplicaron a ácidos débiles y bases débiles en el capítulo 16.



Ejercicios con el CD-ROM  
Efecto del ion común  
(Common Ion Effect)

### EJERCICIO TIPO 17.1

¿Cuál es el pH de una disolución preparada agregando 0.30 mol de ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) y 0.30 mol de acetato de sodio ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) a suficiente agua para tener 1.0 L de disolución?

#### Solución

**Análisis:** Se pide determinar el pH de una disolución que contiene concentraciones iguales de ácido acético y de una sal que contiene el ion acetato.

**Estrategia:** En todo problema en el que se debe determinar el pH de una disolución que contiene una mezcla de solutos, resulta útil proceder de acuerdo con una serie de pasos lógicos.

Primero, identifique las principales especies en disolución y considere su acidez o basicidad. Puesto que  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es un electrólito débil y  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  es un electrólito fuerte, las principales especies en disolución son  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (un ácido débil),  $\text{Na}^+$  (que no presentan propiedades ácido-base) y  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  (que es la base conjugada del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

Segundo, identifique la reacción de equilibrio importante. El pH de la disolución estará regida por el equilibrio de disociación del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , en el que participan tanto el  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  como el  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ .



(Se ha escrito el equilibrio empleando  $\text{H}^+(ac)$  en vez de  $\text{H}_3\text{O}^+(ac)$ , pero ambas representaciones del ion hidrógeno hidratado son igualmente válidas.)

Debido a que se agregó  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a la disolución, los valores de  $[\text{H}^+]$  y  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  no son iguales. El ion  $\text{Na}^+$  es simplemente un ion espectador y no influye en el pH.  $\infty$  (Sección 16.9)

Tercero, calcule las concentraciones inicial y final de cada una de las especies que participan en el equilibrio. Se pueden tabular las concentraciones como se ha hecho para resolver otros problemas de equilibrio.  $\rightleftharpoons$  (Sección 15.5)



Inicial	0.30 M	0	0.30 M
Cambio	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Equilibrio	$(0.30 - x)$ M	$x$ M	$(0.30 + x)$ M

La concentración de equilibrio de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  (el ion común) es la concentración inicial debida al  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  más el cambio de concentración ( $x$ ) debido a la disociación del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

(El valor de la constante de disociación del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a 25°C está tomada del apéndice D; la adición de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  no cambia el valor de esta constante.)

**Resolución:** Sustituyendo las concentraciones de la constante de equilibrio en la expresión de equilibrio se obtiene

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30 + x)}{0.30 - x}$$

Puesto que  $K_a$  es pequeña, supondremos que  $x$  es pequeña en comparación con las concentraciones originales de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  (0.30 M en cada caso). Por tanto, se puede simplificar la ecuación antes de despejar  $x$ .

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30)}{0.30}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

El valor resultante de  $x$  es, en efecto, pequeño respecto a 0.30, y justifica la aproximación que se hizo para simplificar el problema.

Cuarto, calcule el pH a partir de la concentración de equilibrio de  $\text{H}^+(ac)$ .

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

En la sección 16.6 se vio que una disolución 0.30 M de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  tiene un pH de 2.64, correspondiente a  $[\text{H}^+] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Así pues, la adición de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ha reducido considerablemente  $[\text{H}^+]$ , como es de esperar con base en el principio de Le Châtelier.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el pH de una disolución que contiene ácido nitroso 0.085 M, ( $\text{HNO}_2$ ;  $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$ ) y nitrito de potasio ( $\text{KNO}_2$ ) 0.10 M.

**Respuesta:** 3.42

### EJERCICIO TIPO 17.2

Calcule la concentración de ion fluoruro y el pH de una disolución 0.20 M respecto a HF y 0.10 M respecto a HCl.

#### Solución

**Análisis:** Se pide determinar la concentración del ion fluoruro y el pH de una disolución que contiene el ácido débil HF y el ácido fuerte HCl.

**Estrategia:** Dado que HF es un ácido débil y HCl es un ácido fuerte, las principales especies en disolución son HF,  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . El problema pide  $[\text{F}^-]$ , que se forma por disociación de HF. Por tanto, el equilibrio importante es



En este problema el ion común es el ion hidronio. Ahora podemos tabular las concentraciones inicial y al equilibrio de cada especie participante en este equilibrio (el  $\text{Cl}^-$  es tan sólo un ion espectador).

	HF(ac)	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> (ac)	+	F <sup>-</sup> (ac)
Inicial	0.20 M		0.10 M		0
Cambio	-x M		+x M		+x M
Equilibrio	(0.20 - x) M		(0.10 + x) M		x M

La constante de equilibrio de la disociación del HF (Apéndice D) es de  $6.8 \times 10^{-4}$ .

**Resolución:** Sustituyendo las concentraciones de las especies al equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene

$$K_a = 6.8 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{(0.10 + x)(x)}{0.20 - x}$$

Si se supone que  $x$  es pequeña en comparación con 0.10 M o 0.20 M, esta expresión se simplifica y se obtiene

$$\frac{(0.10)(x)}{0.20} = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{0.20}{0.10} (6.8 \times 10^{-4}) = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{F}^-]$$

Esta concentración de F<sup>-</sup> es considerablemente más pequeña respecto a lo que sería en una disolución 0.20 M de HF sin la adición de HCl. El ion común, H<sup>+</sup>, disminuye la disociación del HF. La concentración de H<sup>+</sup>(ac) es

$$[\text{H}^+] = (0.10 + x) \text{ M} \approx 0.10 \text{ M}$$

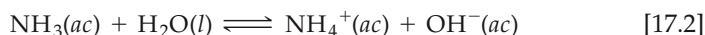
Por tanto, pH = 1.00. Adviértase que, para toda consideración práctica, [H<sup>+</sup>] se debe en su totalidad al HCl; comparativamente, con la pobre contribución de HF.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la concentración de ion formiato y el pH de una disolución compuesta de ácido fórmico 0.050 M (HCHO<sub>2</sub>;  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ ) y HNO<sub>3</sub> 0.10 M.

**Respuesta:** [CHO<sub>2</sub><sup>-</sup>] =  $9.0 \times 10^{-5}$ ; pH = 1.00

En los EJERCICIOS TIPO 17.1 y 17.2 intervienen ácidos débiles. La hidrólisis de una base débil también disminuye cuando se agrega un ion común. Por ejemplo, la adición de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (por ejemplo, del electrolito fuerte NH<sub>4</sub>Cl) provoca que el equilibrio de disociación básica del NH<sub>3</sub> se desplace a la izquierda, con lo cual disminuye la concentración al equilibrio de OH<sup>-</sup> y el pH baja.



La adición de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> desplaza el equilibrio y reduce [OH<sup>-</sup>]



▲ **Figura 17.1** Envases con disoluciones amortiguadoras e ingredientes para formar disoluciones amortiguadoras de un pH determinado.

## 17.2 Disoluciones amortiguadoras

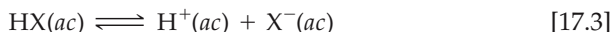
Disoluciones como las analizadas en la Sección 17.1, que contienen un par conjugado ácido-base débil, resisten los cambios drásticos de pH cuando se agregan pequeñas cantidades de un ácido o una base fuerte. Estas disoluciones se conocen como **disoluciones amortiguadas** (o simplemente **amortiguadores**). La sangre humana, por ejemplo, es una compleja mezcla acuosa con un pH amortiguado en un valor cercano a 7.4 (Véase el recuadro de “Química y vida” al final de esta sección). Gran parte del comportamiento químico del agua de mar está determinado por su pH, amortiguado entre 8.1 y 8.3 cerca de la superficie. Las disoluciones amortiguadoras tienen importantes aplicaciones en el laboratorio y en medicina (Figura 17.1 ◀).

### Acción y composición de las disoluciones amortiguadoras

Un amortiguador resiste los cambios de pH porque contiene tanto una especie ácida que neutraliza los iones OH<sup>-</sup> como una básica que neutraliza los iones H<sup>+</sup>. Sin

embargo, las especies ácida y básica que componen el amortiguador no deben consumirse una a otra en una reacción de neutralización. Estos requisitos son satisfechos por un par conjugado ácido-base débil como  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  o  $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3$ . Así pues, suelen prepararse amortiguadores mezclando un ácido débil o una base débil con una sal de ese ácido o base. El amortiguador  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  se prepara, por ejemplo, agregando  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a una disolución de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; el amortiguador  $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3$  se puede preparar agregando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a una disolución de  $\text{NH}_3$ . Seleccionando los componente idóneos y ajustando sus concentraciones relativas, se puede amortiguar una disolución a prácticamente cualquier pH.

Para comprender mejor el funcionamiento de los amortiguadores, considérese uno compuesto de un ácido débil (HX) y una de sus sales (MX, donde  $\text{M}^+$  puede ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  u otro catión). En el equilibrio de disociación ácida de esta disolución amortiguadora participan tanto el ácido como su base conjugada.



La expresión de la constante de disociación ácida correspondiente es

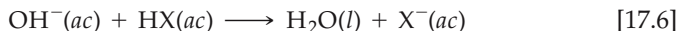
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad [17.4]$$

Despejando  $[\text{H}^+]$  de esta expresión se obtiene

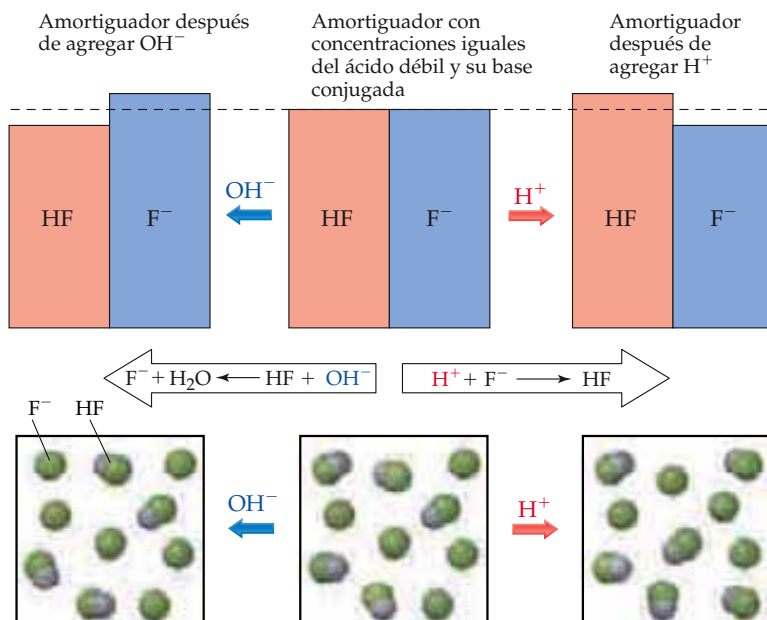
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \quad [17.5]$$

Vemos en esta expresión que  $[\text{H}^+]$ , y por tanto el pH, está determinado por dos factores: el valor de la  $K_a$  del componente ácido débil del amortiguador, y la razón de las concentraciones del par conjugado ácido-base:  $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ .

Si se agregan iones  $\text{OH}^-$  a la disolución amortiguadora, reaccionarán con el componente ácido del amortiguador para formar agua y el componente básico ( $\text{X}^-$ ).



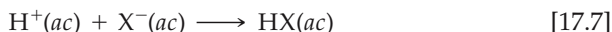
Esta reacción hace que  $[\text{HX}]$  disminuya y  $[\text{X}^-]$  aumente. Mientras las cantidades de  $\text{HX}$  y  $\text{X}^-$  sean grandes en comparación con la cantidad de  $\text{OH}^-$  agregada, la razón  $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$  no cambia mucho y, por tanto, el cambio de pH es pequeño. En la figura 17.2 ▼ se muestra un ejemplo específico de este tipo de amortiguador, el de  $\text{HF}/\text{F}^-$ .



◀ **Figura 17.2** Amortiguador consistente en una mezcla del ácido débil HF y su base conjugada F<sup>-</sup>. Cuando se agrega un poco de OH<sup>-</sup> al amortiguador (izquierda), éste reacciona con el HF disminuyendo [HF] y aumentando [F<sup>-</sup>] en el amortiguador. A la inversa, cuando se agrega un poco de H<sup>+</sup> al amortiguador (derecha), éste reacciona con el F<sup>-</sup> disminuyendo [F<sup>-</sup>] y aumentando [HF] en el amortiguador. Debido a que el pH depende de la razón de F<sup>-</sup> respecto a HF, el cambio de pH resultante es pequeño.



Si se agregan iones  $H^+$ , éstos reaccionan con el componente básico del amortiguador.



La misma reacción se puede representar empleando  $H_3O^+$ :



Con una u otra ecuación, la reacción reduce  $[X^-]$  y aumenta  $[HX]$ . En tanto el cambio de la razón  $[HX]/[X^-]$  sea pequeño, el cambio de pH también lo será.

La figura 17.2 muestra un amortiguador preparado con concentraciones iguales de ácido fluorhídrico y ion fluoruro (centro). La adición de  $OH^-$  (izquierda) reduce  $[HF]$  y aumenta  $[F^-]$ . La adición de  $H^+$  (derecha) reduce  $[F^-]$  y aumenta  $[HF]$ .

Los amortiguadores resisten con más eficacia un cambio de pH en *uno u otro* sentido cuando las concentraciones de ácido débil y su base conjugada son aproximadamente iguales. La ecuación 17.5 nos dice que, cuando las concentraciones de ácido débil y base conjugada son iguales,  $[H^+] = K_a$  y, por tanto,  $pH = pK_a$ . Por esta razón, normalmente se procura elegir un amortiguador cuya forma ácida tenga un  $pK_a$  cercano al pH deseado.

### Capacidad amortiguadora y pH

Dos características importantes de un amortiguador son su capacidad y su pH. La **capacidad amortiguadora** es la cantidad de ácido o de base que el amortiguador puede neutralizar antes que el pH comience a cambiar en grado apreciable. La capacidad amortiguadora depende de las cantidades de ácido y de base que el amortiguador contiene. El pH del amortiguador depende de la  $K_a$  del ácido y de las concentraciones relativas del ácido y la base que constituyen el amortiguador. Según la ecuación 17.5, por ejemplo, la  $[H^+]$  de 1 L de disolución 1 M respecto a  $HC_2H_3O_2$  y 1 M respecto a  $NaC_2H_3O_2$  será igual que la de 1 L de disolución 0.1 M respecto a  $HC_2H_3O_2$  y 0.1 M respecto a  $NaC_2H_3O_2$ . La primera disolución tiene, sin embargo, mayor capacidad amortiguadora porque contiene más  $HC_2H_3O_2$  y  $C_2H_3O_2^-$ . Cuanto mayores son las cantidades del par conjugado ácido-base, tanto más resistente al cambio es la razón de sus concentraciones y, por tanto, el pH.

Puesto que los pares conjugados ácido-base comparten un ion común, para calcular el pH de un amortiguador podemos aplicar los mismos procedimientos que usamos para tratar el efecto del ion común (véase el EJERCICIO TIPO 17.1). No obstante, a veces se adopta otra estrategia que se basa en una ecuación deducida de la ecuación 17.5. Tomando el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación 17.5 se obtiene

$$-\log [H^+] = -\log \left( K_a \frac{[HX]}{[X^-]} \right) = -\log K_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]}$$

Puesto que  $-\log [H^+] = pH$  y  $-\log K_a = pK_a$ , se tiene

$$pH = pK_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]} = pK_a + \log \frac{[X^-]}{[HX]} \quad [17.8]$$

En general,

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[ácido]} \quad [17.9]$$

donde [ácido] y [base] se refieren a las concentraciones al equilibrio del par conjugado ácido-base. Adviértase que cuando  $[base] = [ácido]$ ,  $pH = pK_a$ .

La ecuación 17.9 se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**. Los biólogos, bioquímicos y otros científicos que trabajan frecuentemente con amortiguadores, suelen emplear esta ecuación para calcular el pH de estas disoluciones. Al hacer cálculos al equilibrio, hemos visto que normalmente se pueden pasar por alto las cantidades del ácido y la base del amortiguador que se disocian. Por tanto, usualmente se pueden emplear directamente en la ecuación 17.9 las concentraciones iniciales de los componentes ácido y básico del amortiguador.



Ejercicios con el CD-ROM  
Cálculo del pH de amortiguadores  
mediante la ecuación de  
Henderson-Hasselbalch  
(Calculating pH Using  
Henderson-Hasselbalch  
Equation, Buffer pH)

**EJERCICIO TIPO 17.3**

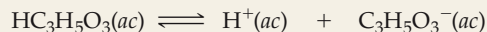
¿Cuál es el pH de un amortiguador compuesto por ácido láctico ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) 0.12 M y lactato de sodio 0.10 M? La  $K_a$  del ácido láctico es de  $1.4 \times 10^{-4}$ .

**Solución**

**Análisis:** Se pide calcular el pH de un amortiguador que contiene ácido láctico y su base conjugada, el ion lactato.

**Estrategia:** Primero se determina el pH por el método descrito en la sección 17.1. Las principales especies en disolución son  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ .

El pH estará controlado por el equilibrio de disociación del ácido láctico. Las concentraciones iniciales y finales de las especies participantes en el equilibrio son



Inicial	0.12 M	0	0.10 M
Cambio	-x M	+x M	+x M
Equilibrio	(0.12 - x) M	x M	(0.10 + x) M

**Resolución:** Las concentraciones al equilibrio están limitadas por la expresión de equilibrio:

Dado que  $K_a$  es pequeña y está presente un ion común, es de esperar que x sea pequeña respecto a 0.12 y 0.10 M. Por tanto, la ecuación se simplifica para dar

Resolviendo para x se obtiene un valor que justifica nuestra aproximación:

También se podría haber empleado la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH directamente:

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{x(0.10 + x)}{(0.12 - x)}$$

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{x(0.10)}{0.12}$$

$$[\text{H}^+] = x = \left(\frac{0.12}{0.10}\right)(1.4 \times 10^{-4}) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right) = 3.85 + \log\left(\frac{0.10}{0.12}\right)$$

$$= 3.85 + (-0.08) = 3.77$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule el pH de un amortiguador compuesto por ácido benzoico 0.12 M y benzoato de sodio 0.20 M. (Consulte el Apéndice D.)

**Respuesta:** 4.42

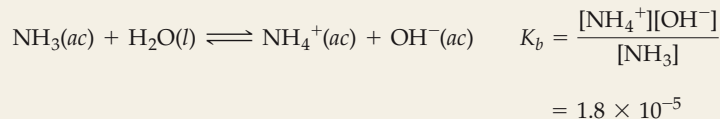
**EJERCICIO TIPO 17.4**

¿Cuántos moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se deben agregar a 2.0 L de  $\text{NH}_3$  0.10 M para formar un amortiguador cuyo pH sea 9.00? (Suponga que la adición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no altera el volumen de la disolución.)

**Solución**

**Análisis:** En este caso se pide determinar la cantidad del ion amonio que se necesita para preparar un amortiguador con un pH específico.

**Estrategia:** Las principales especies de la disolución serán  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_3$ . De éstas, el ion  $\text{Cl}^-$  es un espectador (es la base conjugada de un ácido fuerte). Por tanto, el par conjugado ácido-base  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$  determinará el pH de la disolución amortiguadora. La relación de equilibrio entre  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3$  está dada por la constante de disociación básica del  $\text{NH}_3$ :



Dado que  $K_b$  es pequeña y está presente el ion común  $\text{NH}_4^+$ , la concentración al equilibrio de  $\text{NH}_3$  será prácticamente igual a su concentración inicial:

$$[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ M}$$

Se obtiene  $[\text{OH}^-]$  a partir del pH:

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

por tanto,

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

**Resolución:** Ahora se obtiene  $[\text{NH}_4^+]$  a partir de la expresión de  $K_b$ .

$$[\text{NH}_4^+] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \frac{(0.10 \text{ M})}{(1.0 \times 10^{-5} \text{ M})} = 0.18 \text{ M}$$

Así pues, para que la disolución tenga un pH de 9.00,  $[\text{NH}_4^+]$  debe ser igual a 0.18 M. El número de moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que se necesitan está dado por el producto del volumen de la disolución por su molaridad.

$$(2.0 \text{ L})(0.18 \text{ mol NH}_4\text{Cl/L}) = 0.36 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

**Comentario:** Dado que  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3$  son un par conjugado ácido-base, se podría emplear la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ecuación 17.9) para resolver este problema. Para ello, primero se debe usar la ecuación 16.41 para calcular el  $\text{p}K_a$  del  $\text{NH}_4^+$  a partir del valor del  $\text{p}K_b$  del  $\text{NH}_3$ . Le sugerimos ensayar este método para convencerse de que puede emplear la ecuación de Henderson-Hasselbalch en el caso de amortiguadores de los cuales conoce la  $K_b$  de la base conjugada en vez de la  $K_a$  del ácido conjugado.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la concentración de benzoato de sodio que debe estar presente en una disolución 0.20 M de ácido benzoico ( $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ) para tener un pH de 4.00.

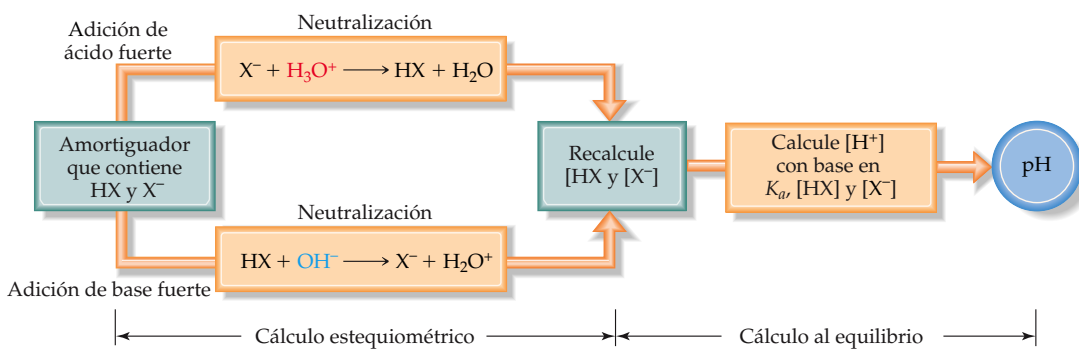
**Respuesta:** 0.13 M

## Adición de ácidos o bases fuertes a disoluciones amortiguadoras

Consideremos ahora, desde un punto de vista más cuantitativo, la respuesta de una disolución amortiguadora a la adición de un ácido o base fuerte. Para resolver estos problemas es importante entender que las reacciones entre ácidos fuertes y bases débiles avanzan hasta prácticamente completarse, al igual que las reacciones entre bases fuertes y ácidos débiles. Así pues, en tanto no se exceda la capacidad amortiguadora de la disolución, se puede suponer que el ácido o base fuerte se consume totalmente en la reacción con el amortiguador.

Considérese un amortiguador que contiene un ácido débil HX y su base conjugada  $\text{X}^-$ . Cuando se añade un ácido fuerte a este amortiguador, el  $\text{X}^-$  consume el  $\text{H}^+$  agregado para formar HX; por tanto,  $[\text{HX}]$  aumenta y  $[\text{X}^-]$  disminuye. Cuando se añade una base fuerte al amortiguador, el HX consume el  $\text{OH}^-$  agregado para formar  $\text{X}^-$ ; en este caso,  $[\text{HX}]$  disminuye y  $[\text{X}^-]$  aumenta.

Para calcular cómo responde el pH del amortiguador a la adición de un ácido o base fuerte, seguiremos la estrategia que se describe en la figura 17.3 ▼:



▲ **Figura 17.3** Bosquejo del procedimiento para calcular el pH de un amortiguador después de la adición de ácido fuerte o base fuerte. En tanto la cantidad de ácido o base agregada no exceda la capacidad amortiguadora, se puede usar la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ecuación 17.9) para los cálculos al equilibrio.

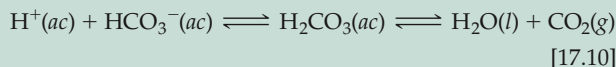


## Química y vida La sangre como disolución amortiguadora

Muchas de las reacciones químicas que se llevan a cabo en los sistemas vivos son sumamente sensibles al pH. Por ejemplo, numerosas enzimas que catalizan importantes reacciones bioquímicas son eficaces sólo dentro de estrechos límites de pH. Por esta razón el cuerpo humano mantiene un sistema notablemente complicado de amortiguadores, tanto dentro de las células de los tejidos como en los líquidos que transportan células. La sangre, el líquido que transporta oxígeno a todas las partes del cuerpo (Figura 17.4 ►), es uno de los ejemplos más destacados de la importancia de los amortiguadores en los seres vivos.

La sangre humana es ligeramente básica, con un pH normal de 7.35 a 7.45. Cualquier desviación respecto a este intervalo normal de pH puede tener efectos extremadamente negativos en la estabilidad de las membranas celulares, las estructuras de las proteínas y la actividad de las enzimas. Se puede producir la muerte si el pH de la sangre desciende a menos de 6.8 o sube por encima de 7.8. Cuando el pH baja a menos de 7.35, el trastorno se llama *acidosis*; cuando se eleva por encima de 7.45, el trastorno se denomina *alcalosis*. La acidosis representa la tendencia más común porque el metabolismo ordinario genera varios ácidos dentro del organismo.

El principal sistema amortiguador que regula el pH de la sangre es el *sistema de ácido carbónico-bicarbonato*. El ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) y el ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) son un par conjugado ácido-base. Además, el ácido carbónico se descompone en dióxido de carbono gaseoso y agua. Los equilibrios importantes de este sistema amortiguador son



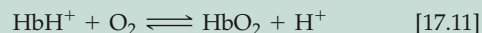
Son notables varios aspectos de estos equilibrios. Primero, aunque el ácido carbónico es un ácido diprótico, el ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) carece de importancia en este sistema. Segundo, uno de los componentes de este equilibrio, el  $\text{CO}_2$ , es un gas, lo que ofrece un mecanismo para que el cuerpo ajuste los equilibrios. La eliminación de  $\text{CO}_2$  por exhalación desplaza los equilibrios a la derecha, con el consiguiente consumo de iones  $\text{H}^+$ . Tercero, el sistema amortiguador de la sangre funciona a un pH de 7.4, bastante alejado del valor del  $\text{p}K_{a1}$  del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (6.1 a las temperaturas fisiológicas). Para que el amortiguador tenga un pH de 7.4, la razón  $[\text{base}]/[\text{ácido}]$  debe tener un valor de alrededor de 20. En el plasma sanguíneo normal las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  son de alrededor de 0.024 M y 0.0012 M, respectivamente. En consecuencia, el amortiguador tiene una gran capacidad para amortiguar el ácido adicional, pero poca para neutralizar un exceso de base.

Los órganos principales que regulan el pH del sistema amortiguador de ácido carbónico-bicarbonato son los pulmones y los riñones. Ciertos receptores cerebrales son sensibles a las concentraciones de  $\text{H}^+$  y  $\text{CO}_2$  de los líquidos corporales. Cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  aumenta, los equilibrios de la ecuación 17.10 se desplazan a la izquierda, lo que origina la formación de más  $\text{H}^+$ . Los receptores activan un reflejo para que la respiración sea más rápida y profunda, con lo cual se incrementa la rapidez de eliminación de  $\text{CO}_2$  por los pulmones y se desplazan otra vez los equilibrios a la derecha. Los riñones absorben o liberan  $\text{H}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$ ; gran parte del exceso de ácido sale del cuerpo en la orina, que normalmente tiene un pH de 5.0 a 7.0.



▲ **Figura 17.4** Electromicrografía de barrido de un grupo de glóbulos rojos que viajan por una pequeña ramificación de una arteria. La sangre es una disolución amortiguada cuyo pH se mantiene entre 7.35 y 7.45.

La regulación del pH del plasma sanguíneo está directamente relacionada con el transporte eficaz de  $\text{O}_2$  a los tejidos corporales. El oxígeno es transportado por la proteína hemoglobina, presente en los glóbulos rojos. La hemoglobina (Hb) se une de forma irreversible tanto al  $\text{H}^+$  como al  $\text{O}_2$ . Estas dos sustancias compiten por la Hb, lo cual se puede representar de modo aproximado mediante el equilibrio siguiente:



El oxígeno entra en la sangre a través de los pulmones, donde pasa al interior de los glóbulos rojos y se une a la Hb. Cuando la sangre llega a un tejido donde la concentración de  $\text{O}_2$  es baja, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza a la izquierda y se desprende  $\text{O}_2$ . Un aumento en la concentración de ion  $\text{H}^+$  (disminución del pH sanguíneo) también desplaza el equilibrio a la izquierda, al igual que una elevación de la temperatura.

Durante los periodos de esfuerzo extenuante, tres factores colaboran para asegurar el suministro de  $\text{O}_2$  a los tejidos activos: (1) Conforme el  $\text{O}_2$  se consume, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza a la izquierda de acuerdo con el principio de Le Châtelier. (2) El esfuerzo eleva la temperatura del cuerpo, lo que también desplaza el equilibrio a la izquierda. (3) El metabolismo produce grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ , lo que desplaza el equilibrio de la ecuación 17.10 a la izquierda con la consecuente reducción del pH. Durante el esfuerzo agotador se producen además otros ácidos, como el ácido láctico, cuando los tejidos no disponen de oxígeno suficiente. La disminución del pH desplaza el equilibrio de la hemoglobina a la izquierda y se suministra más  $\text{O}_2$ . Asimismo, la reducción del pH estimula un incremento en la tasa respiratoria, con lo cual se obtiene más oxígeno y se elimina  $\text{CO}_2$ . Sin este complicado arreglo, el  $\text{O}_2$  de los tejidos se agotaría rápidamente y éstos ya no podrían continuar activos.

1. Considere la reacción de neutralización ácido-base y determine su efecto sobre  $[HX]$  y  $[X^-]$ . Esta etapa del procedimiento es un *cálculo estequiométrico*.
2. Calcule  $[H^+]$  empleando la  $K_a$  y las nuevas concentraciones de  $[HX]$  y  $[X^-]$  del paso 1. Esta segunda etapa del procedimiento es un *cálculo de equilibrio* normal, y la forma más fácil de llevarla a cabo es aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

El procedimiento completo se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.5.

### EJERCICIO TIPO 17.5

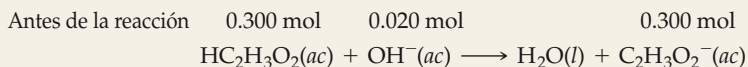
Se prepara un amortiguador agregando 0.300 mol de  $HC_2H_3O_2$  y 0.300 mol de  $NaC_2H_3O_2$  a suficiente agua para tener 1.00 L de disolución. El pH del amortiguador es de 4.74 (véase el EJERCICIO TIPO 17.1). (a) Calcule el pH de esta disolución después de agregar 0.020 mol de NaOH y, para comparar, (b) calcule el pH que se tendría si se agregaran 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura (no tome en cuenta el cambio de volumen).

#### Solución

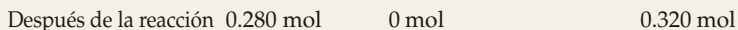
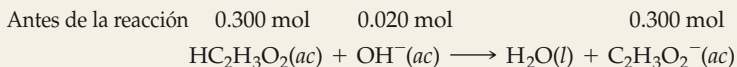
**Análisis:** Se pide determinar el pH de un amortiguador después de la adición de una pequeña cantidad de una base fuerte, y comparar el cambio de pH con el pH que se alcanzaría agregando la misma cantidad de base fuerte a agua pura.

**Estrategia:** (a) Para resolver este problema se siguen los dos pasos descritos en la figura 17.3.

*Cálculo estequiométrico:* Se supone que el  $HC_2H_3O_2$ , el ácido débil que es parte del amortiguador, consume en su totalidad el  $OH^-$  aportado por el NaOH. Una convención útil en este tipo de cálculos consiste en escribir el número de moles de cada especie antes de la reacción arriba de la ecuación, y el número de moles de cada especie después de la reacción abajo de la ecuación. Antes de la reacción en la que el ácido acético consume el hidróxido agregado hay 0.300 mol de ácido acético y también de acetato de sodio, además de 0.020 mol de ion hidroxilo.



Como la cantidad de  $OH^-$  agregada es menor que la cantidad de  $HC_2H_3O_2$ , se consumirá totalmente. También se consumirá una cantidad igual de  $HC_2H_3O_2$  y se producirá la misma cantidad de  $NaC_2H_3O_2^-$ . Estas nuevas cantidades posteriores a la reacción se escriben abajo de la ecuación.



*Cálculo al equilibrio:* Ahora debemos prestar atención al equilibrio que determina el pH del amortiguador, que es la disociación del ácido acético.

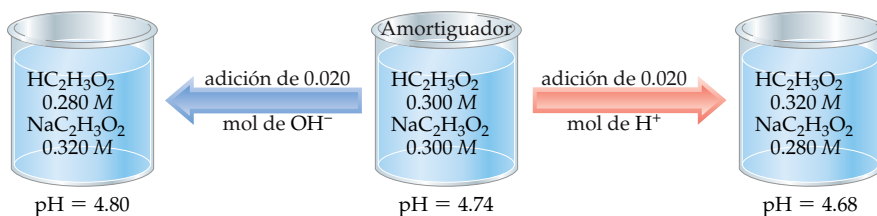


**Resolución:** Con base en las nuevas cantidades de  $HC_2H_3O_2$  y  $NaC_2H_3O_2^-$ , se determina el pH mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.320 \text{ mol}}{0.280 \text{ mol}} = 4.80$$

Adviértase que en la ecuación de Henderson-Hasselbalch se pueden emplear cantidades en moles en vez de concentraciones.

**Comentario:** Si se agregaran 0.020 mol de  $H^+$  al amortiguador, se procedería de forma análoga para calcular el pH resultante. En este caso, el pH disminuye en 0.06 unidades para dar  $pH = 4.69$ , como se muestra en la figura siguiente.



(b) Para determinar el pH de una disolución preparada agregando 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura, primero se determina el pOH mediante la ecuación 16.18 y se resta de 14.

$$\text{pH} = 14 - (-\log 0.020) = 12.30$$

Adviértase que, pese a que la pequeña cantidad de NaOH basta para alterar el pH del agua en grado importante, el pH del amortiguador cambia muy poco.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Determine (a) el pH del amortiguador original del EJERCICIO TIPO 17.5 después de la adición de 0.020 mol de HCl, y (b) el pH de la disolución que resulta de agregar 0.020 mol de HCl a 1.00 L de agua pura.

Respuestas: (a) 4.68; (b) 1.70

## 17.3 Titulaciones ácido-base

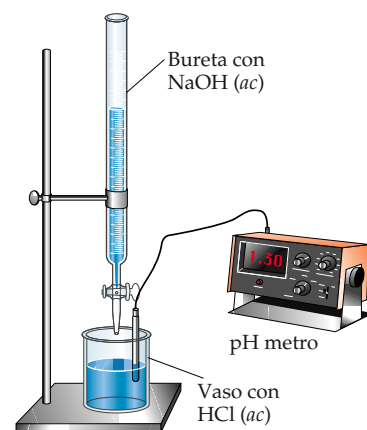
En la Sección 4.6 describimos brevemente las *titulaciones*. En una titulación ácido-base, se agrega poco a poco una disolución que contiene una concentración conocida de base a un ácido (o bien, se agrega el ácido a la base). Se usan indicadores ácido-base para identificar el *punto de equivalencia* de una titulación (el punto en el que se han combinado cantidades estequiométricamente equivalentes de ácido y base). También se puede emplear un pH metro para seguir el avance de la reacción elaborando una **curva de titulación de pH**, que es una gráfica del pH en función del volumen de titulante agregado. La forma de la curva de titulación permite establecer el punto de equivalencia de la titulación. La curva de titulación también sirve para elegir indicadores idóneos y para determinar la  $K_a$  del ácido débil o la  $K_b$  de la base débil que se está titulando.

En la figura 17.5 ► se muestra un aparato típico para medir el pH durante una titulación. El titulante se agrega a la disolución desde una bureta, y el pH se detecta continuamente por medio de un pH metro. A fin de entender por qué las curvas de titulación tienen ciertas formas características, examinaremos las curvas de tres tipos de titulaciones: (1) ácido fuerte con base fuerte; (2) ácido débil con base fuerte; (3) ácido poliprótico con base fuerte. Asimismo, consideraremos brevemente la relación de estas curvas con aquéllas en las que intervienen bases débiles.

### Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte

La curva de titulación que se obtiene cuando se agrega una base fuerte a un ácido fuerte tiene la forma general que se muestra en la figura 17.6 ►. Esta curva muestra el cambio de pH que se produce conforme se agrega NaOH 0.100 M a 50.0 mL de HCl 0.100 M. Se puede calcular el pH en diversas etapas de la titulación. Para facilitar la comprensión de estos cálculos, conviene dividir la curva en cuatro regiones:

1. *pH inicial*: El pH de la disolución antes de la adición de base está determinado por la concentración inicial del ácido fuerte. En una disolución de HCl 0.100 M,  $[\text{H}^+] = 0.100 \text{ M}$ , y por tanto,  $\text{pH} = -\log(0.100) = 1.000$ . Así pues, el pH inicial es bajo.
2. *Entre el pH inicial y el punto de equivalencia*: A medida que se agrega NaOH, el pH aumenta lentamente al principio y luego con rapidez en los alrededores del punto de equivalencia. El pH de la disolución antes del punto de equivalencia está determinado por la concentración del ácido que aún no ha sido neutralizado. Este cálculo se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.6(a).
3. *Punto de equivalencia*: En el punto de equivalencia ha reaccionado el mismo número de moles de NaOH que de HCl, y queda sólo una disolución de su sal, NaCl. El pH de la disolución es de 7.00 porque el catión de una base fuerte ( $\text{Na}^+$  en este caso) y el anión de un ácido fuerte ( $\text{Cl}^-$  en este caso) no se hidrolizan y, por tanto, no influyen apreciablemente en el pH. ∞ (Sección 16.9)
4. *Después del punto de equivalencia*: El pH de la disolución después del punto de equivalencia está determinado por la concentración de NaOH en exceso presente en la disolución. Este cálculo se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.6(b).



▲ **Figura 17.5** Dispositivo típico para obtener datos para una curva de titulación con un pH metro. En este caso se agrega mediante una bureta una disolución estándar de NaOH (titulante) a una disolución de HCl que se va a titular. La disolución se agita durante la titulación a fin de asegurar que la composición sea uniforme.

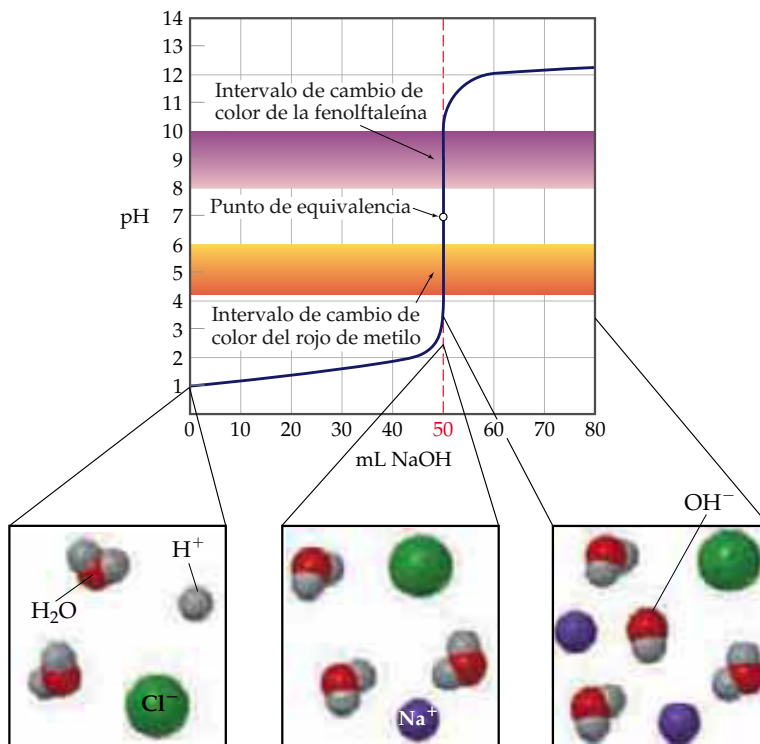


Ejercicios con el CD-ROM  
Titulaciones ácido-base  
(Acid-Base Titrations)



Ejercicios con el CD-ROM  
Titulación ácido-base  
(Acid-Base Titration)

► **Figura 17.6** Curva de pH de la titulación de 50.0 mL de una disolución 0.100 M de un ácido fuerte con una disolución 0.100 M de una base fuerte. En este caso, HCl y NaOH.



#### EJERCICIO TIPO 17.6

Calcule el pH cuando se han agregado las cantidades siguientes de disolución de NaOH 0.100 M a 50.0 mL de disolución de HCl 0.100 M: (a) 49.0 mL; (b) 51.0 mL

#### Solución

**Análisis:** Se pide calcular el pH en dos puntos de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. El primer punto está justamente antes del punto de equivalencia, por lo que es de esperar que el pH esté determinado por la pequeña cantidad de ácido fuerte que aún no ha sido neutralizado. El segundo punto está inmediatamente después del punto de equivalencia, de modo que este pH debe estar determinado por la pequeña cantidad de base fuerte en exceso.

(a) **Estrategia:** A medida que se agrega disolución de NaOH a la disolución de HCl, el  $\text{H}^+(ac)$  reacciona con el  $\text{OH}^-(ac)$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$ . Tanto el  $\text{Na}^+$  como el  $\text{Cl}^-$  son iones espectadores, cuyo efecto en el pH es despreciable. Para determinar el pH de la disolución, primero es necesario establecer cuántos moles de  $\text{H}^+$  había originalmente y cuántos moles de  $\text{OH}^-$  se agregaron, para después calcular cuántos moles quedan de cada ion después de la reacción de neutralización. Para calcular  $[\text{H}^+]$  y, por tanto, el pH, es necesario recordar además que el volumen de la disolución aumenta conforme se agrega titulante, con la consecuente dilución de la concentración de todos los solutos presentes.

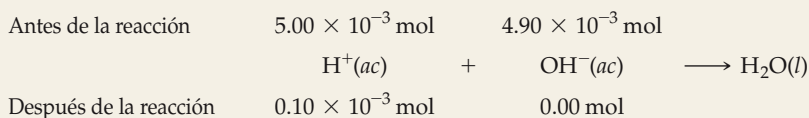
El número de moles de  $\text{H}^+$  de la disolución original de HCl está dado por el producto del volumen de la disolución (50.0 mL = 0.0500 L) por su molaridad (0.100 M).

$$(0.500) \text{ L de disoln} \left( \frac{0.100 \text{ mol H}^+}{1 \text{ L de disoln}} \right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol H}^+$$

Análogamente, el número de moles de  $\text{OH}^-$  en 49.0 mL de NaOH 0.100 M es

$$(0.500) \text{ L de disoln} \left( \frac{0.100 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ L de disoln}} \right) = 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

Puesto que aún no se alcanza el punto de equivalencia, hay más moles de  $\text{H}^+$  que de  $\text{OH}^-$ . Cada mol de  $\text{OH}^-$  reacciona con un mol de  $\text{H}^+$ . Empleando la convención que se presentó en el EJERCICIO TIPO 17.5,

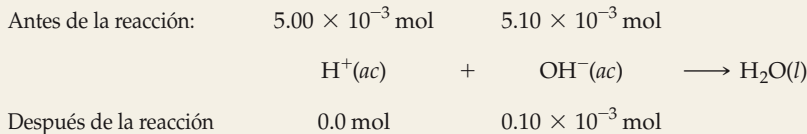


**Resolución:** En el curso de la titulación el volumen de la mezcla de reacción aumenta conforme se agrega disolución de NaOH a la disolución de HCl. Por tanto, en este punto la disolución tiene un volumen de  $50.0 \text{ mL} + 49.9 \text{ mL} = 99.9 \text{ mL}$ . (Supondremos que el volumen total es la suma de los volúmenes de las disoluciones de ácido y de base.) Así pues, la concentración de  $\text{H}^+$  (*ac*) es

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{moles de H}^+(\text{ac})}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.09900 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El pH correspondiente es igual a  $-\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$ .

**(b) Estrategia:** Se procede de la misma forma que en el inciso (a), salvo que ahora el punto de equivalencia ya ha pasado y hay más  $\text{OH}^-$  que  $\text{H}^+$  en la disolución. Como en el caso anterior, el número inicial de moles de cada reactivo está determinado por sus volúmenes y concentraciones. El reactivo presente en menor cantidad estequiométrica (el reactivo limitante) se consume en su totalidad, y esta vez queda un exceso del ion hidroxilo.



**Resolución:** En este caso el volumen total de disolución es de  $50.0 \text{ mL} + 51.0 \text{ mL} = 101.0 \text{ mL} = 0.1010 \text{ L}$ . Por tanto, la concentración de  $\text{OH}^-$  (*ac*) en la disolución es

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{moles de OH}^-(\text{ac})}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.1010 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Así pues, el pOH de la disolución es igual a  $-\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$ , y el pH es igual a  $14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$ .

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el pH después de que se han agregado las siguientes cantidades de  $\text{HNO}_3$   $0.10 \text{ M}$  a  $25.0 \text{ mL}$  de disolución de  $\text{KOH}$   $0.10 \text{ M}$ : **(a)**  $24.9 \text{ mL}$ ; **(b)**  $25.1 \text{ mL}$ .

**Respuestas:** **(a)** 10.30; **(b)** 3.70

Lo óptimo en una titulación es que el indicador cambie de color en el punto de equivalencia. En la práctica, sin embargo, esto es innecesario. El pH cambia con gran rapidez cerca del punto de equivalencia, y en esta región una simple gota de titulante puede hacer que el pH cambie en varias unidades. Por consiguiente, un indicador que inicie y concluya su cambio de color en cualquier punto de esta parte rápidamente ascendente de la curva de titulación dará una medida lo bastante exacta del volumen de titulante necesario para alcanzar el punto de equivalencia. Al punto de una titulación en el que el indicador cambia de color se le llama *punto final*, para distinguirlo del punto de equivalencia real, al cual se aproxima mucho.

En la figura 17.6 vemos que el pH cambia con gran rapidez de alrededor de  $\text{pH}_4$  a  $\text{pH}_{10}$  cerca del punto de equivalencia. Por tanto, un indicador para esta titulación de ácido fuerte con base fuerte puede cambiar de color en cualquier punto de este intervalo. Casi todas las titulaciones de ácido fuerte con base fuerte se llevan a cabo con fenolftaleína como indicador (Figura 4.19), porque esta sustancia presenta un cambio drástico de color en este intervalo. La figura 16.7 muestra que la fenolftaleína cambia de color entre los pH 8.3 y 10.0. Hay otros indicadores que serían satisfactorios, entre ellos el rojo de metilo, que cambia de color entre los pH 4.2 y 6.0 (Figura 17.7 ▶).

La titulación de una disolución de una base fuerte con una disolución de un ácido fuerte daría una curva análoga de pH en función del ácido agregado. En este caso, sin embargo, el pH sería alto al comenzar la titulación y bajo al final, como se muestra en la figura 17.8 ▶.

#### Titulaciones de ácido débil con base fuerte

La forma de la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte es muy parecida a la de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. Considérese, por ejemplo, la curva de la titulación de  $50.0 \text{ mL}$  de ácido acético  $0.100 \text{ M}$  ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ )



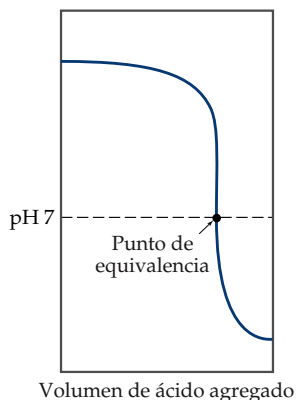
(a)



(b)

▲ **Figura 17.7** Cambio de apariencia de una disolución que contiene el indicador rojo de metilo en el intervalo de pH de 4.2 a 6.3. El color ácido característico se muestra en (a), y el color básico característico, en (b).





▲ **Figura 17.8** Forma de una curva de la titulación pH de una base fuerte con un ácido fuerte.

con NaOH 0.100 M que se muestra en la figura 17.9 ▼. Podemos calcular el pH en ciertos puntos a lo largo de esta curva aplicando principios que ya hemos analizado. Como en el caso de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte, conviene dividir la curva en cuatro regiones:

1. *pH inicial*: Este pH es simplemente el pH del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M. Ya efectuamos cálculos de este tipo en la sección 16.6. El pH calculado del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M es de 2.89.
2. *Entre el pH inicial y el punto de equivalencia*: Para determinar el pH en este intervalo debemos considerar la neutralización del ácido.



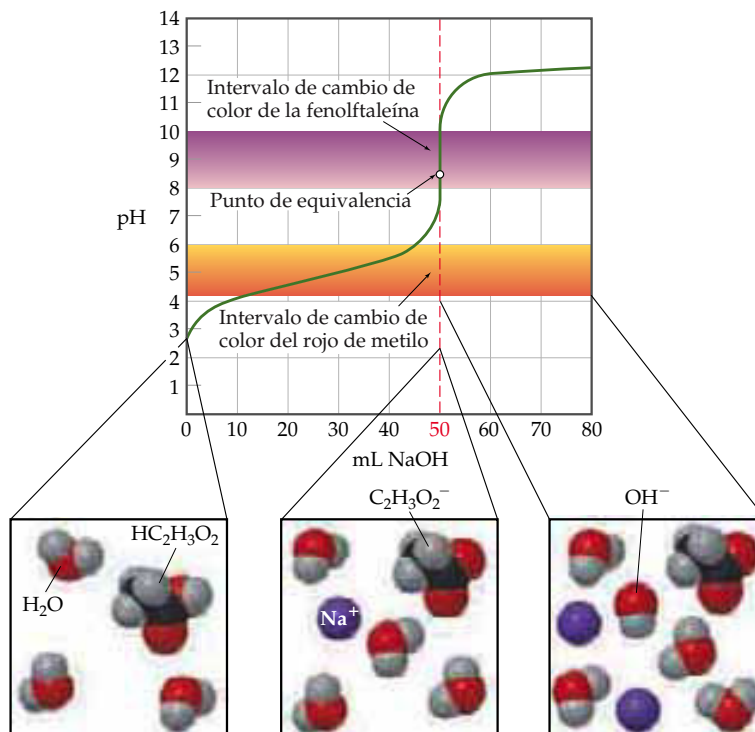
Antes de alcanzar el punto de equivalencia, se neutraliza parte del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  para formar  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Por tanto, la disolución contiene una mezcla de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ .

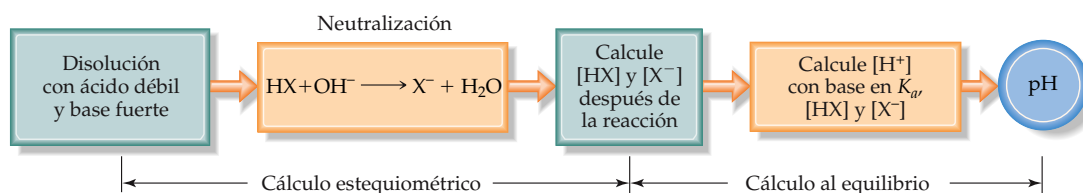
La estrategia que se adopta para calcular el pH en esta región de la curva de titulación comprende dos pasos principales. Primero, se considera la reacción de neutralización entre  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{OH}^-$  para determinar las concentraciones de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  en la disolución. Después, se calcula el pH de este par ácido-base siguiendo los procedimientos expuestos en las Secciones 17.1 y 17.2. El procedimiento general se muestra en el diagrama de la figura 17.10 ► y se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.7.

3. *Punto de equivalencia*: Se alcanza el punto de equivalencia después de agregar 50.0 mL de NaOH 0.100 M a los 50.0 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M. En este punto los  $5.00 \times 10^{-3}$  mol de NaOH reaccionan en su totalidad con los  $5.00 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  para formar  $5.00 \times 10^{-3}$  de su sal:  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . El ion  $\text{Na}^+$  de esta sal no influye en grado significativo en el pH. En cambio, el ion  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  es una base débil, y el pH en el punto de equivalencia es, por consiguiente, mayor que 7. De hecho, en una titulación de ácido débil con base fuerte el pH en el punto de equivalencia siempre está arriba de 7, porque el anión de la sal que se forma es una base débil.

► **Figura 17.9** La línea muestra la variación del pH a medida que se agrega una disolución 0.100 M de NaOH en la titulación de 50.0 mL de disolución 0.100 M de ácido acético.

Ejercicios con el CD-ROM  
Actividad de curva de titulación de ácido débil con base fuerte (Weak Acid/Strong Base Titration Curve Activity)





▲ **Figura 17.10** Bosquejo del procedimiento para calcular el pH de una mezcla en la que un ácido débil ha sido parcialmente neutralizado por una base fuerte. Se emplea un procedimiento análogo en el caso de la adición de un ácido fuerte a una base débil.

4. *Después del punto de equivalencia:* En esta región de la curva de titulación, la  $[\text{OH}^-]$  producto de la reacción del  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  con el agua, es insignificante en comparación con la  $[\text{OH}^-]$  proveniente del NaOH en exceso. Por tanto, el pH está determinado por la concentración de  $\text{OH}^-$  debida al exceso de NaOH. El método para calcular el pH en esta región es, por consiguiente, semejante al aplicado a la titulación de ácido fuerte con base fuerte que se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.6(b). Así, la adición de 51.0 mL de NaOH 0.100 M a 50.0 mL ya sea de HCl 0.100 M o  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M da el mismo pH: 11.00. Adviértase en las figuras 17.6 y 17.9 que las curvas de titulación tanto del ácido fuerte como del ácido débil son iguales después del punto de equivalencia.

### EJERCICIO TIPO 17.7

Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 45.0 mL de NaOH 0.100 M a 50.0 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ).

#### Solución

**Análisis:** Se pide calcular el pH antes del punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte.

**Estrategia:** Primero se debe establecer el número de moles de ácido débil y base fuerte que han reaccionado. Esto nos dirá la cantidad de base conjugada del ácido débil que se ha producido, y esto permite despejar el pH a partir de la expresión de la constante de equilibrio.

**Resolución:** *Cálculo estequiométrico:* El producto del volumen por la concentración de cada disolución da el número de moles de cada reactivo presentes antes de la neutralización:

Los  $4.50 \times 10^{-3}$  mol de NaOH consumen  $4.50 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ :

El volumen total de la disolución es

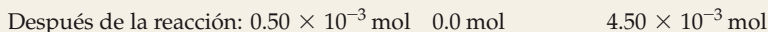
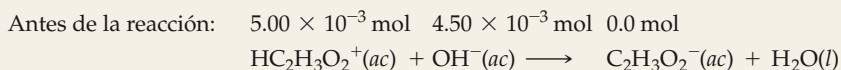
Las molaridades resultantes de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  después de la reacción son, por tanto,

*Cálculo al equilibrio:* El equilibrio entre  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  debe obedecer la expresión de la constante de equilibrio del  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ :

Despejando  $[\text{H}^+]$  se obtiene

$$(0.0450 \text{ L de disoln}) \left( \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L de disoln}} \right) = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$(0.0500 \text{ L de disoln}) \left( \frac{0.100 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ L de disoln}} \right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$



$$45.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL} = 95.0 \text{ mL} = 0.0950 \text{ L}$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{0.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0053 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0474 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \times \left( \frac{0.0053}{0.0474} \right) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2.0 \times 10^{-6}) = 5.70$$

**Comentario:** También se podría haber calculado el pH empleando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) Calcule el pH de la disolución obtenida agregando 10.0 mL de NaOH 0.050 M a 40.0 mL de ácido benzoico 0.0250 M ( $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ ). (b) Calcule el pH de la disolución que se forma agregando 10.0 mL de HCl 0.100 M a 20.0 mL de  $\text{NH}_3$  0.100 M.

**Respuestas:** (a) 4.20; (b) 9.26

**EJERCICIO TIPO 17.8**

Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de 50.0 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M con NaOH 0.100 M.

**Solución**

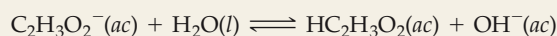
**Análisis:** Se pide determinar el pH en el punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. Debido a que la neutralización de un ácido débil produce la base conjugada correspondiente, es de esperar que el pH sea básico en el punto de equivalencia.

**Estrategia:** Primero se debe establecer el número inicial de moles de ácido acético. Esto nos dirá cuántos moles de ion acetato habrá en disolución en el punto de equivalencia. Después, se debe calcular el volumen final de la disolución resultante y la concentración del ion acetato. A partir de este punto se trata simplemente de un problema de equilibrio de base débil como los de la sección 16.7.

**Resolución:** La disolución de ácido acético contiene  $5.00 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Por tanto, se forman  $5.00 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . El volumen de esta disolución de sal es la suma de los volúmenes del ácido y de la base:  $50.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL} = 100.0 \text{ mL} = 0.1000 \text{ L}$ . Así pues, la concentración de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  es

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 0.0500 \text{ M}$$

El ion  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  es una base débil.



La  $K_b$  del  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  se calcula a partir del valor de la  $K_a$  de su ácido conjugado:  $K_b = K_w/K_a = (1.0 \times 10^{-14})/(1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$ . A partir de la expresión de  $K_b$  se tiene

$$K_b = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = \frac{(x)(x)}{0.0500 - x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Haciendo la aproximación de que  $0.0500 - x \approx 0.0500$  y despejando  $x$  se obtiene  $x = [\text{OH}^-] = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ , de donde  $\text{pOH} = 5.28$  y  $\text{pH} = 8.72$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule el pH en el punto de equivalencia cuando se titulan (a) 40.0 mL de ácido benzoico 0.025 M ( $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ ) con NaOH 0.050 M; (b) 40.0 mL de  $\text{NH}_3$  0.100 M con HCl 0.100 M.

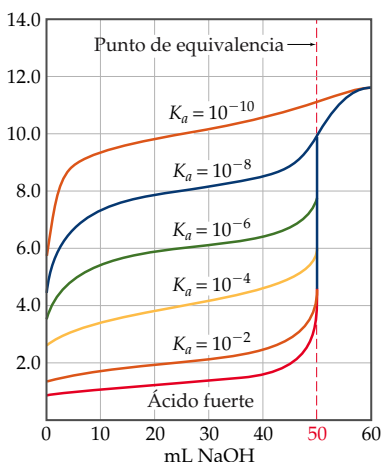
**Respuestas:** (a) 8.21; (b) 5.28

Las curvas de titulación ácido-base para titulaciones de ácido débil con base fuerte difieren de las titulaciones de ácido fuerte con base fuerte en tres aspectos dignos tomar en cuenta:

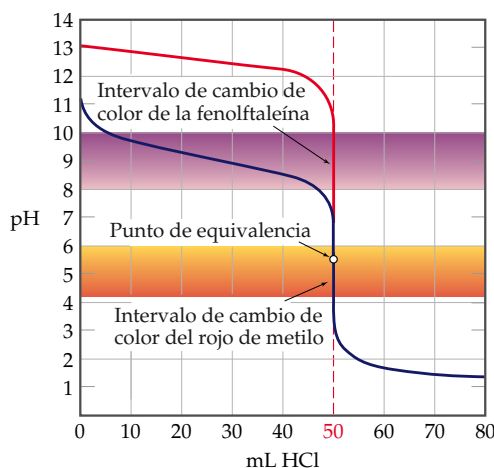
1. La disolución del ácido débil tiene un pH inicial más alto que una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración.
2. El cambio de pH en la parte rápidamente ascendente de la curva cerca del punto de equivalencia es más pequeño en el caso del ácido débil que en el del ácido fuerte.
3. El pH en el punto de equivalencia es mayor que 7.00 en la titulación de ácido débil con base fuerte.

Para ilustrar estas diferencias, considérese la familia de curvas de titulación que se muestra en la figura 17.11 ◀. Como es de esperar, el pH inicial de la disolución de ácido débil siempre es mayor que el de la disolución de ácido fuerte de la misma concentración. Advuértase asimismo que el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se torna menos marcado conforme el ácido es más débil (es decir, a medida que  $K_a$  disminuye). Por último, el pH en el punto de equivalencia aumenta de modo uniforme a medida que  $K_a$  disminuye.

Debido a que el cambio de pH cerca del punto de equivalencia es más pequeño conforme  $K_a$  disminuye, la elección del indicador para una titulación de ácido débil con base fuerte es más crítica que en el caso de las titulaciones de ácido fuerte con base fuerte. Por ejemplo, cuando se titula  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.100 M ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) con NaOH 0.100 M, como se muestra en la figura 17.9, el pH aumenta rápidamente sólo en el intervalo de pH de 7 a 10 aproximadamente. Por consiguiente, la fenolftaleína es un indicador ideal porque cambia de color entre pH 8.3 y 10.0, cerca del pH del punto



▲ **Figura 17.11** Influencia de la fuerza del ácido en la forma de la curva de titulación con NaOH. Cada curva representa la titulación de 50.0 mL ácido 0.10 M con NaOH 0.10 M.



◀ **Figura 17.12** La línea azul muestra la variación del pH en función del volumen agregado de HCl en la titulación de 50.0 mL de amoníaco 0.10 M con HCl 0.10 M. El segmento de línea rojo muestra la titulación de NaOH con HCl 0.10 M.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Actividad de curva de titulación de base débil con ácido fuerte (Weak Base/Strong Acid Titration Curve Activity.)

de equivalencia. En cambio, el rojo de metilo es una mala elección porque su cambio de color ocurre de pH 4.2 a pH 6.0, y el vire del indicador ocurre mucho antes de alcanzar el punto de equivalencia.

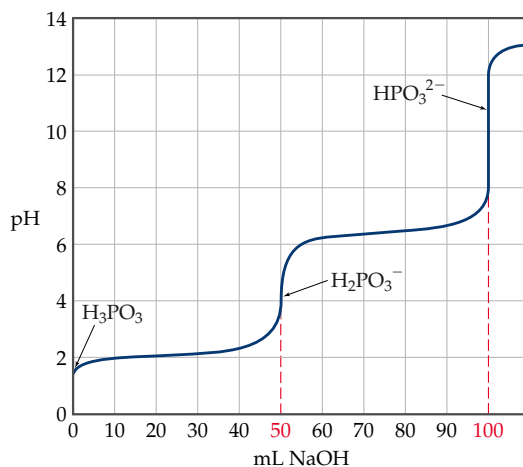
La titulación de una base débil (como  $\text{NH}_3$  0.100 M) da lugar a la curva de titulación que se muestra en la figura 17.12 ▲. En este ejemplo en particular el punto de equivalencia se presenta a pH 5.28. Por tanto, el rojo de metilo sería un indicador ideal, pero la fenolftaleína sería una mala elección.

### Titulaciones de ácidos polipróticos

Cuando los ácidos débiles contienen más de un átomo de H disociable, como en el ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), la reacción con  $\text{OH}^-$  se lleva a cabo en una serie de etapas. La neutralización del  $\text{H}_3\text{PO}_3$  procede en dos etapas. ∞ (Ejercicio integrador resuelto 16)



Cuando las etapas de neutralización de un ácido poliprótico o una base polibásica están suficientemente separadas, la sustancia exhibe una curva de titulación con varios puntos de equivalencia. La figura 17.13 ▼ muestra los dos puntos de equivalencia definidos de la curva de titulación del sistema  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{-H}_2\text{PO}_3^-\text{-HPO}_3^{2-}$ .



◀ **Figura 17.13** Curva de titulación de la reacción de 50.0 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  0.10 M con NaOH 0.10 M.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Actividad de curva de titulación de ácido poliprótico con base fuerte (Polyprotic Acid/Strong Base Titration Curve Activity)

## 17.4 Equilibrios de solubilidad

En los equilibrios que hemos considerado hasta ahora en este capítulo han participado ácidos y bases. Asimismo, han sido homogéneos; esto es, todas las especies han estado en la misma fase. En lo que resta de este capítulo consideraremos los equilibrios relacionados con la disolución o precipitación de compuestos iónicos. Estas reacciones son heterogéneas.

La disolución y la precipitación de compuestos son fenómenos que ocurren tanto dentro de nosotros como a nuestro alrededor. Por ejemplo, el esmalte dental se disuelve en soluciones ácidas, y esto origina caries dentales. La precipitación de ciertas sales en los riñones produce cálculos renales. Las aguas terrestres contienen sales que se han disuelto al correr por la superficie y atravesar el suelo. A la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  de las aguas subterráneas se debe la formación de estalactitas y estalagmitas en el interior de cavernas de piedra caliza como la que se muestra en la fotografía con la que se inicia el capítulo.

En nuestro análisis previo de las reacciones de precipitación consideramos algunas reglas generales para predecir la solubilidad de las sales comunes en agua. [∞ \(Sección 4.2\)](#) Estas reglas nos ofrecen una percepción cualitativa acerca de si un compuesto será poco soluble o muy soluble en agua. La consideración de los equilibrios de solubilidad, en cambio, permite hacer predicciones acerca de la cantidad que se disolverá de un compuesto determinado. Estos equilibrios también son útiles para analizar los factores que influyen en la solubilidad.

### Constante del producto de solubilidad, $K_{ps}$

Recuérdese que una *disolución saturada* es aquella en la que la disolución está en contacto con soluto no disuelto. [∞ \(Sección 13.2\)](#) Considérese, por ejemplo, una disolución acuosa saturada de  $\text{BaSO}_4$  que está en contacto con  $\text{BaSO}_4$  sólido. Por ser el sólido un compuesto iónico, es un electrólito fuerte y forma iones  $\text{Ba}^{2+}(ac)$  y  $\text{SO}_4^{2-}(ac)$  al disolverse. El equilibrio siguiente se establece con facilidad entre el sólido no disuelto y los iones hidratados en disolución:

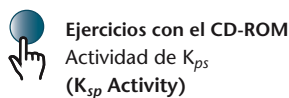


Como en todo equilibrio, la medida en que esta reacción de disolución se lleva a cabo corresponde a la magnitud de su constante de equilibrio. Puesto que esta ecuación de equilibrio describe la disolución de un sólido, la constante de equilibrio indica cuán soluble es el sólido en agua y recibe el nombre de **constante del producto de solubilidad** (o simplemente **producto de solubilidad**). Se denota como  $K_{ps}$ , donde *ps* significa producto de solubilidad. La expresión de la constante de equilibrio de este proceso se representa conforme a las mismas reglas que se aplican a cualquier expresión de constante de equilibrio. Es decir, los términos de concentración de los productos se multiplican unos por otros, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación química balanceada, y el resultado se divide entre los términos de concentración de los reactivos multiplicados unos por otros, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico. Los sólidos, líquidos y disolventes, sin embargo, no aparecen en las expresiones de constantes de equilibrio en equilibrios heterogéneos (Sección 15.3), por lo que el *producto de solubilidad es igual al producto de la concentración de los iones participantes en el equilibrio, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio*. Así, por ejemplo, la expresión del producto de solubilidad del equilibrio representado por la ecuación 17.15 es

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad [17.16]$$

No obstante que  $[\text{BaSO}_4]$  se excluye de la expresión de la constante de equilibrio, debe estar presente algo de  $\text{BaSO}_4(s)$  para que el sistema esté en equilibrio.

En general, la constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) es la constante de equilibrio del equilibrio existente entre un soluto iónico sólido y sus iones en una disolución acuosa saturada. En el apéndice D se han tabulado los valores de  $K_{ps}$  a  $25^\circ\text{C}$  de muchos sólidos iónicos. El valor de la  $K_{ps}$  del  $\text{BaSO}_4$  es de  $1.1 \times 10^{-10}$ , un número



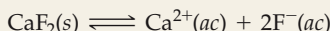
muy pequeño, lo que indica que sólo se disuelve en agua una cantidad muy reducida del sólido.

### EJERCICIO TIPO 17.9

Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad del  $\text{CaF}_2$ , y consulte el valor correspondiente de la  $K_{ps}$  en el apéndice D.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide escribir una expresión de constante de equilibrio del proceso de disolución de  $\text{CaF}_2$  en agua. Se aplican las mismas reglas que se siguen para escribir cualquier expresión de constante de equilibrio, cerciorándose de excluir de la expresión el reactivo sólido. Se supone que el reactivo sólido se disocia totalmente en los iones que lo componen.



**Resolución:** Siguiendo la regla en cursiva previamente enunciada, la expresión de la  $K_{ps}$  es

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

El apéndice D indica que esta  $K_{ps}$  tiene un valor de  $3.9 \times 10^{-11}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Proporcione las expresiones de la constante del producto de solubilidad y los valores de las constantes del producto de solubilidad (del apéndice D) de los compuestos siguientes: (a) carbonato de bario; (b) sulfato de plata.

**Respuestas:** (a)  $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-9}$ ; (b)  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-5}$

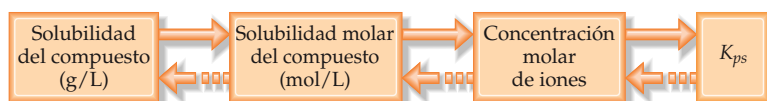
## Solubilidad y $K_{ps}$

Es importante distinguir cuidadosamente entre la solubilidad y la constante del producto de solubilidad. La solubilidad de una sustancia es la cantidad que se disuelve para formar una disolución saturada.  $\infty$  (Sección 13.2) La solubilidad suele expresarse como gramos de soluto por litro de disolución (g/L). La solubilidad molar es el número de moles del soluto que se disuelven al formar un litro de disolución saturada del soluto (mol/L). La constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) es la constante de equilibrio del equilibrio entre un sólido iónico y su disolución saturada.

La solubilidad de una sustancia puede cambiar considerablemente cuando varían las concentraciones de otros solutos. Por ejemplo, la solubilidad del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  depende en alto grado del pH. En la solubilidad también influyen las concentraciones de otros iones en disolución, en especial el  $\text{Mg}^{2+}$ . En cambio, la constante del producto de solubilidad,  $K_{ps}$ , tiene un valor único para un soluto dado a cualquier temperatura específica.\*

En principio es posible utilizar el valor de la  $K_{ps}$  de una sal para calcular su solubilidad en diversas condiciones. En la práctica, se debe tener sumo cuidado al hacerlo por las razones que se exponen en “La química en acción” sobre las limitaciones de los productos de solubilidad en la Sección 17.5. Por lo regular, la mayor concordancia entre la solubilidad medida y la calculada a partir de la  $K_{ps}$  se observa en las sales cuyos iones tienen poca carga (1+ y 1-) y no se hidrolizan. La figura 17.14  $\blacktriangledown$  resume las relaciones entre diversas expresiones de la solubilidad y la  $K_{ps}$ .

\* Esto es estrictamente cierto sólo en el caso de disoluciones muy diluidas. Los valores de las constantes de equilibrio se alteran en alguna medida cuando aumenta la concentración de sustancias iónicas en agua. Sin embargo, pasaremos por alto estos efectos, que se tienen en cuenta sólo en trabajos que exigen una exactitud excepcional.



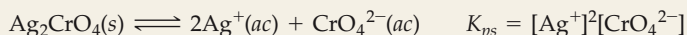
◀ **Figura 17.14** Bosquejo de los pasos que se siguen para interconvertir solubilidad y  $K_{ps}$ .

**EJERCICIO TIPO 17.10**

Se pone cromato de plata sólido en agua pura a 25°C. Parte del sólido permanece sin disolver en el fondo del matraz. Se agita la mezcla varios días para asegurar que se establezca un equilibrio entre el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  y la disolución. El análisis de la disolución saturada muestra que la concentración de ion plata es  $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Suponiendo que el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  se disocia totalmente en agua y no hay otros equilibrios importantes en los que participen los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  en disolución, calcule la  $K_{ps}$  de este compuesto.

**Solución**

**Análisis:** Se da la concentración de equilibrio de ion plata en una disolución saturada de cromato de plata. De esto se nos pide determinar el valor de la solubilidad del producto para la disolución del cromato de plata. La ecuación de equilibrio y la expresión de la  $K_{ps}$  son



**Estrategia:** Sabemos que en el equilibrio  $[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Todos los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  de la disolución provienen del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que se disuelve. La fórmula química del cromato de plata nos dice que debe haber dos iones  $\text{Ag}^+$  por cada ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  en disolución. En consecuencia, la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  es la mitad de la concentración de  $\text{Ag}^+$ .

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \left( \frac{1.3 \times 10^{-4} \text{ mol Ag}^+}{\text{L}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{2 \text{ mol Ag}^+} \right) = 6.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

**Resolución:** Ahora podemos calcular el valor de  $K_{ps}$ .

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.5 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

Este valor coincide con el que aparece en el apéndice D:  $1.2 \times 10^{-12}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Se prepara a 25°C una disolución saturada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en contacto con sólido no disuelto. El pH de la disolución resulta ser de 10.17. Suponiendo que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se disocia totalmente en agua y que no hay otros equilibrios simultáneos en los que participen los iones  $\text{Mg}^+$  y  $\text{OH}^-$  de la disolución, calcule la  $K_{ps}$  de este compuesto.

**Respuesta:**  $1.6 \times 10^{-12}$

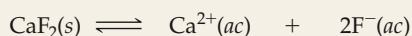
**EJERCICIO TIPO 17.11**

La  $K_{ps}$  del  $\text{CaF}_2$  es de  $3.9 \times 10^{-11}$  a 25°C. Suponiendo que el  $\text{CaF}_2$  se disocia totalmente al disolverse y que no hay otros equilibrios importantes que influyan en la solubilidad, calcule la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  en gramos por litro.

**Solución**

**Análisis:** Se da la  $K_{ps}$  del  $\text{CaF}_2$  y se pide determinar su solubilidad. Recuérdese que la *solubilidad* de una sustancia es la cantidad que se disuelve en un disolvente, en tanto que la *constante del producto de solubilidad*,  $K_{ps}$ , es una constante de equilibrio.

**Estrategia:** Este problema se puede abordar aplicando las técnicas normales para resolver problemas de equilibrio. Suponga inicialmente que nada de la sal se ha disuelto, y luego permita que  $x$  moles/litro de  $\text{CaF}_2$  se disocien totalmente cuando se establece el equilibrio.



Inicial	—	0	0
Cambio	—	+x M	+2x M
Equilibrio	—	x M	2x M

La estequiometría del equilibrio establece que se producen 2x moles por litro de  $\text{F}^-$  por cada x moles/litro de  $\text{CaF}_2$  que se disuelven.

**Resolución:** Se utiliza la expresión de la  $K_{ps}$  y se sustituyen las concentraciones de equilibrio para despejar el valor de  $x$ .

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3.9 \times 10^{-11}}{4}} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(Recuerde que  $\sqrt[3]{y} = y^{1/3}$ ; para calcular la raíz cúbica de un número se puede usar la función  $y^x$  de una calculadora, con  $x = \frac{1}{3}$ .) Por tanto, la solubilidad molar del  $\text{CaF}_2$  es de  $2.1 \times 10^{-4}$  mol/L. La masa de  $\text{CaF}_2$  que se disuelve en agua para formar un litro de disolución es

$$\left( \frac{2.1 \times 10^{-4} \text{ mol CaF}_2}{1 \text{ L de disoln}} \right) \left( \frac{78.1 \text{ g CaF}_2}{1 \text{ mol CaF}_2} \right) = 1.6 \times 10^{-2} \text{ g CaF}_2/\text{L de disoln}$$

**Comentario:** Dado que  $\text{F}^-$  es el anión de un ácido débil, cabría esperar que la hidrólisis del ion influyese en la solubilidad del  $\text{CaF}_2$ . La basicidad del  $\text{F}^-$  es tan reducida ( $K_b = 1.5 \times 10^{-11}$ ), sin embargo, que la hidrólisis ocurre en muy pequeña proporción y no influye de modo significativo en la solubilidad. La solubilidad que se informa es de 0.017 g/L a 25°C, y concuerda satisfactoriamente con nuestro cálculo.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La  $K_{ps}$  del  $\text{LaF}_3$  es de  $2 \times 10^{-19}$ . ¿Cuál es la solubilidad del  $\text{LaF}_3$  en agua pura en moles por litro?

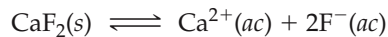
**Respuesta:**  $9.28 \times 10^{-6}$  mol/L

## 17.5 Factores que afectan a la solubilidad

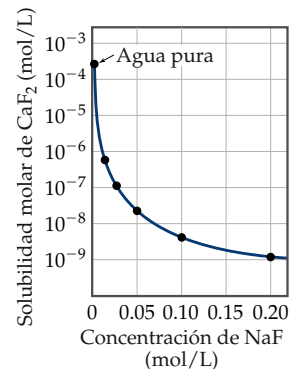
La solubilidad de una sustancia se ve afectada no sólo por la temperatura, sino también por la presencia de otros solutos. La presencia de un ácido, por ejemplo, puede influir de manera importante en la solubilidad de una sustancia. En la Sección 17.4 consideramos la disolución de compuestos iónicos en agua pura. En esta Sección examinaremos tres factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos: la presencia de iones comunes, el pH de la disolución y la presencia de agentes complejantes. Examinaremos asimismo el fenómeno del anfoterismo, relacionado con los efectos tanto del pH como de los agentes complejantes.

### Efecto del ion común

La presencia de  $\text{Ca}^{2+}(ac)$  o de  $\text{F}^-(ac)$  en una disolución reduce la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  y desplaza el equilibrio de solubilidad de esta sustancia a la izquierda.



La adición de  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{F}^-$  desplaza el equilibrio y reduce la solubilidad



▲ **Figura 17.15** El efecto de la concentración de NaF en la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  pone de manifiesto el efecto del ion común. Adviértase que la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  se representa en escala logarítmica.

Esta disminución de la solubilidad es otra aplicación del efecto del ion común. ∞ (Sección 17.1) En general, la solubilidad de una sal poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que aporta un ion común. La figura 17.15 ► muestra cómo disminuye la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  a medida que se agrega NaF a la disolución. El EJERCICIO TIPO 17.12 muestra cómo calcular con base en la  $K_{ps}$  la solubilidad de una sal poco soluble en presencia de un ion común.





## Una perspectiva más detallada Limitaciones de los productos de solubilidad

A veces, las concentraciones de iones calculadas a partir de la  $K_{ps}$  se desvían en grado apreciable de las halladas experimentalmente. En parte, estas desviaciones se deben a atracciones electrostáticas entre los iones en disolución, que dan origen a parejas de iones. (Véase “Una perspectiva más detallada” sobre las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos en la sección 13.5.) La magnitud de estas interacciones aumenta tanto con las concentraciones de los iones como con sus cambios. La solubilidad calculada a partir de la  $K_{ps}$  tiende a ser baja a menos que se corrija en función de estas interacciones entre iones. Los químicos han ideado procedimientos para corregir estos efectos de la “fuerza iónica” o “actividad iónica”, los cuales se examinan en cursos de química más avanzados. Como un ejemplo del efecto de estas interacciones entre iones, considérese el  $\text{CaCO}_3$  (calcita), cuyo producto de solubilidad,  $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$ , da una solubilidad calculada de  $6.7 \times 10^{-5}$  mol/L. Las correcciones por interacciones entre iones en la disolución dan una solubilidad mayor:  $7.3 \times 10^{-5}$  mol/L. Sin embargo, la solubilidad que se informa es dos veces más grande ( $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L), así que deben intervenir uno o más factores adicionales.

Otra fuente común de error en el cálculo de concentraciones a partir de la  $K_{ps}$  es no tener en cuenta otros equilibrios que se estable-

cen simultáneamente en la disolución. También es posible, por ejemplo, que se establezcan equilibrios ácido-base o de iones complejos al mismo tiempo que los equilibrios de solubilidad. En particular, los aniones básicos y también los cationes con razones grandes de carga respecto a tamaño sufren reacciones de hidrólisis que aumentan considerablemente la solubilidad de sus sales. Por ejemplo, el  $\text{CaCO}_3$  contiene el ion carbonato básico ( $K_b = 1.8 \times 10^{-4}$ ), que se hidroliza en agua:  $\text{CO}_3^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(ac) + \text{OH}^-(ac)$ . Si se considera tanto el efecto de las interacciones entre iones como los equilibrios simultáneos de solubilidad e hidrólisis, la solubilidad calculada es de  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L, la cual coincide con el valor medido.

Por último, en general se supone que, al disolverse, los compuestos iónicos se disocian totalmente en los iones que los constituyen. Esta suposición no siempre es válida. Por ejemplo, cuando el  $\text{MgF}_2$  se disuelve forma no sólo iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{F}^-$ , sino además iones  $\text{MgF}^+$  en disolución. Así pues, vemos que el cálculo de la solubilidad con base en la  $K_{ps}$  puede ser más complicado de lo que parece a primera vista, y exige un conocimiento considerable de los equilibrios que se establecen en disolución.

### EJERCICIO TIPO 17.12

Calcule la solubilidad molar del  $\text{CaF}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  en una disolución de (a)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.010 M; (b) NaF 0.010 M.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide determinar la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  en presencia de dos electrólitos fuertes diferentes, cada uno de los cuales contiene un ion común al  $\text{CaF}_2$ . Como en el EJERCICIO TIPO 17.11, el producto de solubilidad a  $25^\circ\text{C}$  es

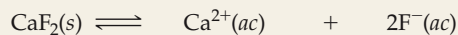
La presencia de solutos adicionales no modifica el valor de  $K_{ps}$ . Sin embargo, debido al efecto del ion común la solubilidad de la sal disminuye en presencia de iones comunes.

(a) Podemos aplicar una vez más las estrategias propuestas anteriormente. En este caso, sin embargo, la concentración inicial de  $\text{Ca}^{2+}$  es 0.010 M debido al  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  disuelto:

**Resolución:** Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad se obtiene

Sería muy engorroso resolver este problema con exactitud, pero afortunadamente es posible simplificar las cosas en gran medida. Aun sin el efecto del ion común, la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  es muy pequeña. Suponga que la concentración 0.010 M de  $\text{Ca}^{2+}$  debida al  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  es mucho más grande que la pequeña concentración adicional resultante de la solubilidad del  $\text{CaF}_2$ ; es decir,  $x$  es pequeña en comparación con 0.010 M, y  $0.010 + x \approx 0.010$ . Tenemos entonces que

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$



Inicial	—	0.010 M	0
Cambio	—	+x M	+2x M
Equilibrio	—	(0.010 + x) M	2x M

$$K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (0.010 + x)(2x)^2$$

$$3.9 \times 10^{-11} = (0.010)(2x)^2$$

$$x^2 = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{4(0.010)} = 9.8 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{9.8 \times 10^{-10}} = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

El valor pequeño de  $x$  valida el supuesto de simplificación que hemos hecho. Nuestro cálculo indica que se disuelven  $3.1 \times 10^{-5}$  mol de  $\text{CaF}_2$  sólido por litro de disolución  $0.010 \text{ M}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

(b) En este caso el ion común es  $\text{F}^-$  y en el equilibrio se tiene

$$[\text{Ca}^{2+}] = x \quad \text{y} \quad [\text{F}^-] = 0.010 + 2x$$

Suponiendo que  $2x$  es pequeña en comparación con  $0.010 \text{ M}$  (es decir,  $0.010 + 2x \approx 0.010$ ), se tiene

$$3.9 \times 10^{-11} = x(0.010)^2$$

$$x = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(0.010)^2} = 3.9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Así pues, se deben disolver  $3.9 \times 10^{-7}$  mol de  $\text{CaF}_2$  por litro de disolución  $0.010 \text{ M}$  de  $\text{NaF}$ .

**Comentario:** Si se comparan los resultados de los incisos (a) y (b), se verá que, si bien tanto el  $\text{Ca}^{2+}$  como el  $\text{F}^-$  disminuyen la solubilidad del  $\text{CaF}_2$ , sus efectos no son iguales. El efecto del  $\text{F}^-$  es más pronunciado que el del  $\text{Ca}^{2+}$  porque  $[\text{F}^-]$  aparece elevada a la segunda potencia en la expresión de la  $K_{ps}$  del  $\text{CaF}_2$ , en tanto que  $[\text{Ca}^{2+}]$  aparece elevada a la primera potencia.

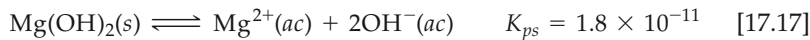
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El valor de la  $K_{ps}$  del hidróxido de manganeso(II),  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , es de  $1.6 \times 10^{-13}$ . Calcule la solubilidad molar del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  en una disolución  $0.020 \text{ M}$  de  $\text{NaOH}$ .

**Respuesta:**  $4.0 \times 10^{-10} \text{ M}$

## Solubilidad y pH

La solubilidad de ciertas sustancias cuyo anión se comparte como una base, se puede ver afectada en cierta medida por el pH de la disolución. Considérese, por ejemplo, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , cuyo equilibrio de solubilidad es



Una disolución saturada del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tiene un pH calculado de 10.52 y contiene  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Supóngase ahora que se equilibra  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sólido con una disolución amortiguada a un pH más ácido de 9.0. El pH, por tanto, es de 5.0, así que  $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5}$ . Insertando este valor de  $[\text{OH}^-]$  en la expresión del producto de solubilidad se obtiene

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

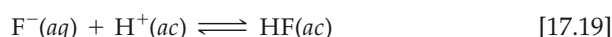
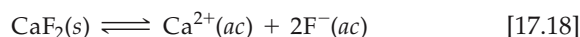
$$[\text{Mg}^{2+}](1.0 \times 10^{-5})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.0 \times 10^{-5})^2} = 0.18 \text{ M}$$

Así pues, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se disuelve en la disolución hasta que  $[\text{Mg}^{2+}] = 0.18 \text{ M}$ . Es evidente que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es muy soluble en esta disolución. Si se redujese aún más la concentración de  $\text{OH}^-$  acidificando en mayor medida la disolución, la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  tendría que aumentar para mantener la condición de equilibrio. En consecuencia, una muestra de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se disolverá totalmente si se agrega suficiente ácido (Figura 17.16 ►).

La solubilidad de casi cualquier compuesto iónico cambia si la disolución se hace lo bastante ácida o básica. Sin embargo, los efectos son muy notorios sólo cuando uno de los iones en cuestión o ambos es al menos moderadamente ácido o básico. Los hidróxidos metálicos, como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , son ejemplos de compuestos que contienen un ion fuertemente básico: el ion hidroxilo.

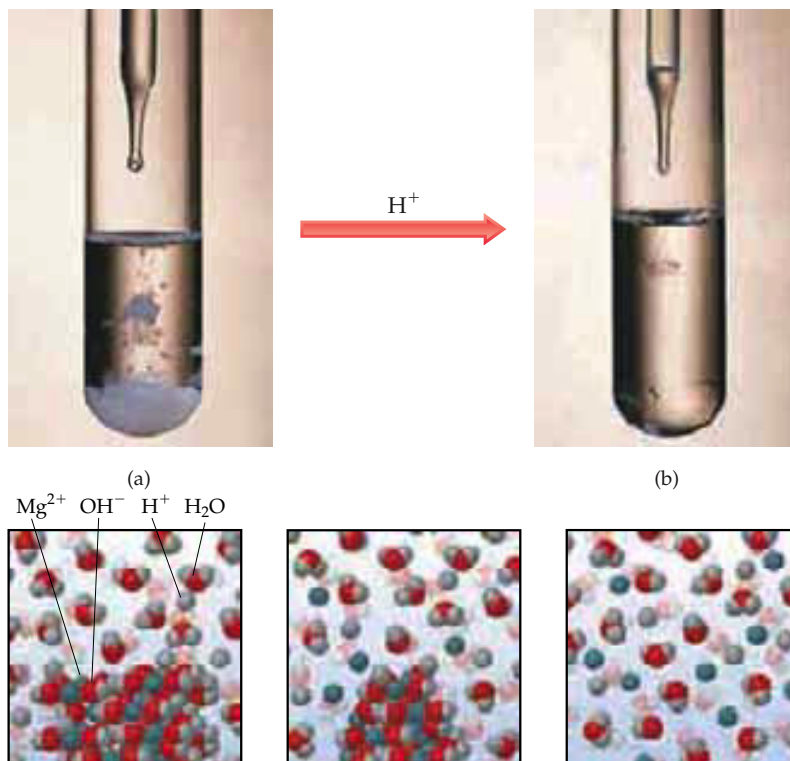
Como hemos visto, la solubilidad del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aumenta considerablemente con la acidez de la disolución. La solubilidad del  $\text{CaF}_2$  también aumenta a medida que la disolución se torna más ácida, porque el ion  $\text{F}^-$  es una base débil; es la base conjugada del ácido débil HF. En consecuencia, el equilibrio de solubilidad del  $\text{CaF}_2$  se desplaza a la derecha conforme la concentración de iones  $\text{F}^-$  se reduce por protonación para formar HF. Así pues, el proceso de disolución se puede entender en términos de dos reacciones consecutivas.





## Ejercicios con el CD-ROM

Disolución de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  con ácido,  
Reacciones de precipitación  
(Dissolution of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   
by Acid, Precipitation Reactions)



▲ **Figura 17.16** (a) Precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ . (b) El precipitado se disuelve al agregar ácido. La ilustración molecular muestra la disolución del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por efecto de los iones  $\text{H}^+$ . (Se han omitido los aniones complementarios del ácido para simplificar el dibujo.)

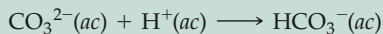


## Química y vida Hundimientos

Una de las causas principales de los hundimientos es la disolución de la piedra caliza, que es carbonato de calcio, por la acción de las aguas subterráneas. Aunque el  $\text{CaCO}_3$  tiene una constante del producto de solubilidad relativamente pequeña, es muy soluble en presencia de ácido:

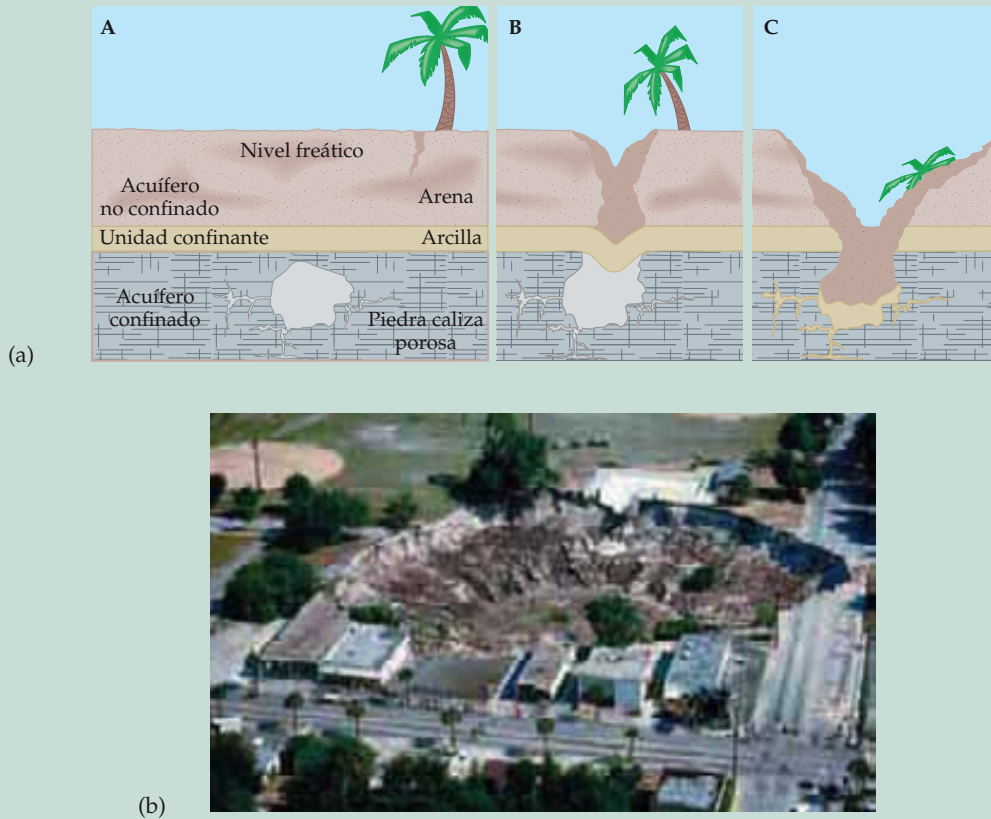


El agua de lluvia es ácida por naturaleza, con un intervalo de pH de 5 a 6, y se torna aún más ácida cuando entra en contacto con materia vegetal en descomposición. Debido a que el ion carbonato es la base conjugada del ( $\text{HCO}_3^-$ ), un ácido débil, se combina fácilmente con el ion hidronio.



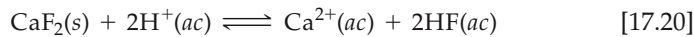
El consumo de ion carbonato desplaza el equilibrio de disolución a la derecha, con lo cual aumenta la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$ . Es-

to puede tener profundas consecuencias en zonas donde el terreno se compone de un lecho de roca porosa de carbonato de calcio cubierto de una capa relativamente fina de arcilla o tierra. Conforme el agua ácida se filtra a través de la piedra caliza y la disuelve poco a poco, forma huecos subterráneos. Se produce un hundimiento cuando el lecho rocoso restante ya no es capaz de sostener el suelo que lo cubre y se derrumba en la cavidad subterránea [Figura 17.17(a) ►]. Los hundimientos son uno de los rasgos geológicos conocidos como formaciones *cársticas*. Otras formaciones *cársticas*, también debidas a la disolución del lecho rocoso por la acción de aguas subterráneas, son las cavernas y las corrientes subterráneas. La repentina formación de grandes hundimientos puede representar una seria amenaza para la vida y las propiedades [Figura 17.17(b)]. La existencia de hundimientos profundos también incrementa el riesgo de contaminación del acuífero.



▲ **Figura 17.17** (a) El derrumbe del suelo que recubre una cavidad subyacente provoca la formación de hundimientos. (b) Hundimiento grande.

La ecuación del proceso global es



La figura 17.18 ► muestra cómo cambia la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  con el pH.

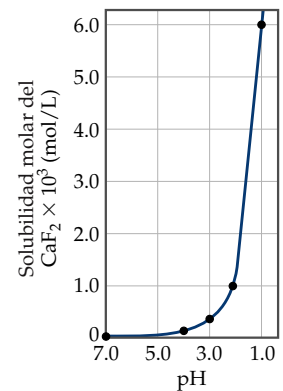
Otras sales que contienen aniones básicos, como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CN}^-$  o  $\text{S}^{2-}$ , se comportan de forma análoga. Estos ejemplos ilustran una regla general: *la solubilidad de las sales poco solubles que contienen aniones aumenta con  $[\text{H}^+]$  (conforme se reduce el pH)*. Cuanto más básico es el anión, tanto más influye el pH en la solubilidad. Los cambios de pH no influyen en las sales con aniones de basicidad despreciable (aniones de ácidos fuertes).

#### EJERCICIO TIPO 17.13

¿Cuáles de las siguientes sustancias son más solubles en disolución ácida que en disolución básica? (a)  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ ; (b)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ; (c)  $\text{BaF}_2(\text{s})$ ; (d)  $\text{AgCl}(\text{s})$

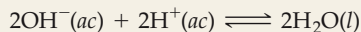
#### Solución

**Análisis y estrategia:** El problema cita una lista de cuatro sales poco solubles, y pide determinar cuáles son más solubles a un pH bajo que a un pH alto. Para ello, es necesario establecer cuáles de las sales se disocian para producir un anión básico que será consumido de manera apreciable por el ion  $\text{H}^+$ .

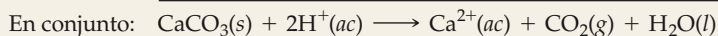
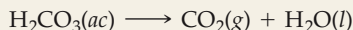
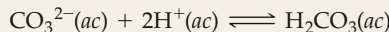
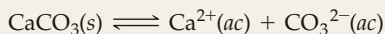


▲ **Figura 17.18** Efecto del pH en la solubilidad del  $\text{CaF}_2$ . En la escala de pH la acidez aumenta hacia la derecha. Advértase que la escala vertical ha sido multiplicada por  $10^3$ .

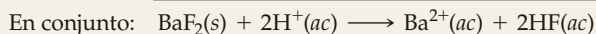
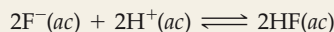
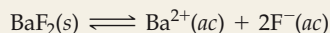
**Resolución:** (a) El  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$  es más soluble en disolución ácida debido a la basicidad del  $\text{OH}^-$ ; el ion  $\text{H}^+$  reacciona con el ion  $\text{OH}^-$  para formar agua.



(b) Análogamente, el  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  se disuelve en disoluciones ácidas porque el  $\text{CO}_3^{2-}$  es un anión básico.



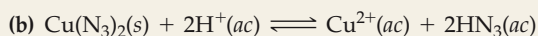
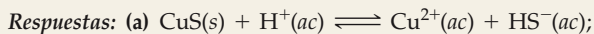
(c) La solubilidad del  $\text{BaF}_2$  también aumenta al reducir el pH, porque el  $\text{F}^-$  es un anión básico.



(d) Los cambios de pH no influyen en la solubilidad del  $\text{AgCl}$  porque el  $\text{Cl}^-$  es el anión de un ácido fuerte y, por tanto, su basicidad es despreciable.

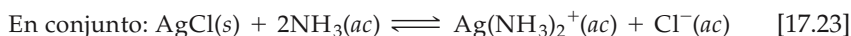
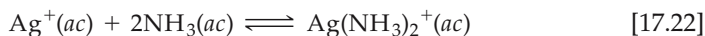
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la ecuación iónica neta de la reacción de los siguientes compuestos de cobre con ácido: (a)  $\text{CuS}$ ; (b)  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ .



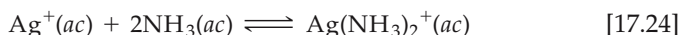
## Formación de iones complejos

Una propiedad característica de los iones metálicos es su capacidad para actuar como ácidos de Lewis (receptores de pares de electrones) ante las moléculas de agua, que se comportan como bases de Lewis (donadores de pares de electrones).  $\infty$  (Sección 16.11) Otras bases de Lewis además del agua también interactúan con los iones metálicos, en particular con iones de metales de transición. Estas interacciones pueden influir espectacularmente en la solubilidad de una sal metálica. El  $\text{AgCl}$ , por ejemplo, cuya  $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$ , se disuelve en presencia de amoníaco acuoso porque el  $\text{Ag}^+$  interactúa con la base de Lewis  $\text{NH}_3$ , como se muestra en la figura 17.19  $\blacktriangleright$  Este proceso puede verse como la suma de dos reacciones: la disolución de  $\text{AgCl}$  y la interacción ácido-base entre  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NH}_3$ .

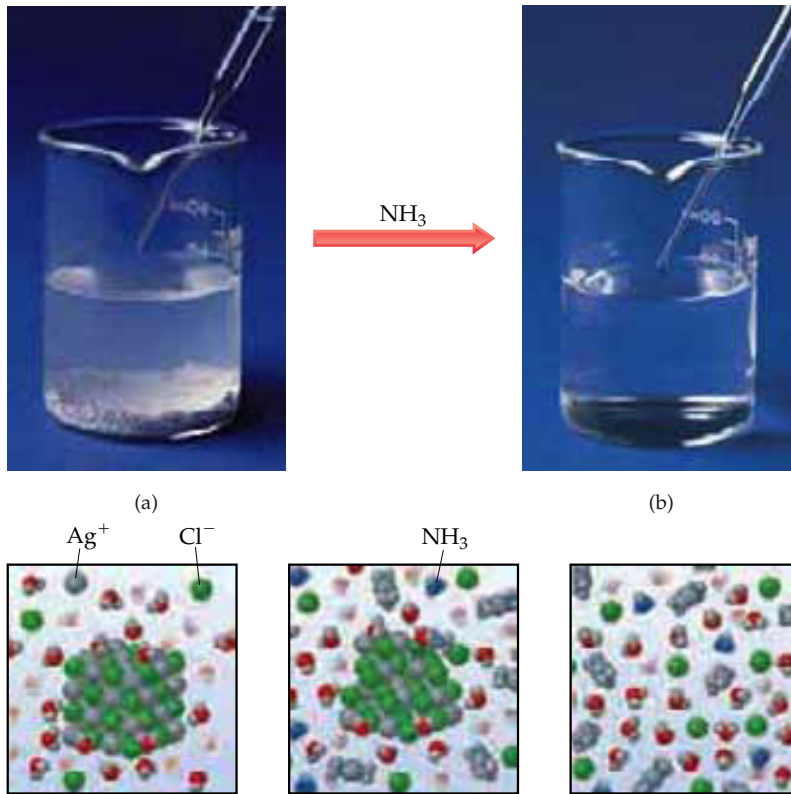


La presencia de  $\text{NH}_3$  desplaza la primera reacción (la disolución de  $\text{AgCl}$ ) a la derecha, a medida que se consume el  $\text{Ag}^+(\text{ac})$  para formar  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Para que una base de Lewis como el  $\text{NH}_3$  aumente la solubilidad de una sal metálica, debe ser capaz de interactuar más intensamente que el agua con el ion metálico. El  $\text{NH}_3$  debe desplazar moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de solvatación (Secciones 13.1 y 16.11) para formar  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .



El conjunto de un ion metálico y las bases de Lewis ligadas a él, como el  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , recibe el nombre de **ion complejo**. La estabilidad de un ion complejo



◀ **Figura 17.19** Disolución saturada de  $\text{AgCl}$  en contacto con  $\text{AgCl}$  sólido. Cuando se agrega amoníaco concentrado, los iones  $\text{Ag}^+$  se consumen en la formación del ion complejo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . El retiro de iones  $\text{Ag}^+$  de la disolución desplaza el equilibrio de disolución a la derecha, como se muestra en la ecuación 17.24, con lo cual se disuelve  $\text{AgCl}$ . La adición de suficiente amoníaco provoca la disolución total del  $\text{AgCl}$  sólido. La ilustración molecular muestra cómo se disuelve el  $\text{AgCl}$  sólido al agregar  $\text{NH}_3$ .

en disolución acuosa se puede juzgar en función de la magnitud de la constante de equilibrio de su formación a partir del ion metálico hidratado. Por ejemplo, la constante de equilibrio de la formación de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  (Ecuación 17.24) es de  $1.7 \times 10^7$ :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.7 \times 10^7 \quad [17.25]$$

La constante de equilibrio de este tipo de reacción se conoce como **constante de formación**,  $K_f$ . En la tabla 17.1 ▼ se muestran las constantes de formación de varios iones complejos.

**TABLA 17.1** Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a  $25^\circ\text{C}$

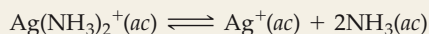
Ion complejo	$K_f$	Ecuación de equilibrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.7 \times 10^7$	$\text{Ag}^+(ac) + 2\text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(ac)$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \times 10^{21}$	$\text{Ag}^+(ac) + 2\text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(ac)$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$\text{Ag}^+(ac) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(ac)$
$\text{CdBr}_4^{2-}$	$5 \times 10^3$	$\text{Cd}^{2+}(ac) + 4\text{Br}^-(ac) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(ac)$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$8 \times 10^{29}$	$\text{Cr}^{3+}(ac) + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(ac)$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$1 \times 10^3$	$\text{Co}^{2+}(ac) + 4\text{SCN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(ac)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5 \times 10^{12}$	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 4\text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(ac)$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1 \times 10^{25}$	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 4\text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(ac)$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.2 \times 10^9$	$\text{Ni}^{2+}(ac) + 6\text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(ac)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \times 10^{35}$	$\text{Fe}^{2+}(ac) + 6\text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(ac)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \times 10^{42}$	$\text{Fe}^{3+}(ac) + 6\text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(ac)$

**EJERCICIO TIPO 17.14**

Calcule la concentración de  $\text{Ag}^+$  presente en una disolución en equilibrio cuando se agrega amoníaco concentrado a una disolución de  $0.010\text{ M}$  de  $\text{AgNO}_3$  para tener una concentración de equilibrio de  $[\text{NH}_3] = 0.20\text{ M}$ . No tome en cuenta el pequeño cambio de volumen debido a la adición de  $\text{NH}_3$ .

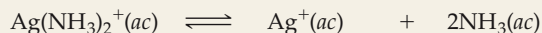
**Solución**

**Análisis y estrategia:** Se pide determinar la concentración del ion plata acuoso que permanecerá sin combinarse cuando la concentración de amoníaco se lleva a  $0.20\text{ M}$  en una disolución originalmente  $0.010\text{ M}$  de  $\text{AgNO}_3$ . Dado que la  $K_f$  de la formación de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  es muy grande, partiremos del supuesto de que prácticamente todo el  $\text{Ag}^+$  se convierte en  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , de acuerdo con la ecuación 17.24, y abordaremos el problema como si nos interesara la *disociación* del  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , más que su *formación*. Para facilitar esta estrategia, es necesario invertir la ecuación para representar la formación de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , así como efectuar el cambio correspondiente en la constante al equilibrio.



$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{1.7 \times 10^7} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Si  $[\text{Ag}^+]$  es  $0.010\text{ M}$  inicialmente, entonces  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  será  $0.010\text{ M}$  después de la adición del  $\text{NH}_3$ . Ahora conviene construir una tabla para resolver este problema de equilibrio. Advierta-se que la concentración de  $\text{NH}_3$  que se indica en el problema es una concentración de *equilibrio*, no una concentración inicial.

**Resolución:**

Inicial	$0.010\text{ M}$	$0\text{ M}$	
Cambio	$-x\text{ M}$	$+x\text{ M}$	
Equilibrio	$0.010 - x\text{ M}$	$x\text{ M}$	$0.20\text{ M}$

Puesto que la concentración de  $\text{Ag}^+$  es muy pequeña, podemos pasar por alto  $x$  en comparación con  $0.010$ . Por tanto,  $0.010 - x \approx 0.010\text{ M}$ . Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio de la disociación de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  se obtiene

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{(x)(0.20)^2}{0.010} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Despejando  $x$  se obtiene  $x = 1.5 \times 10^{-8}\text{ M} = [\text{Ag}^+]$ . Así pues, la formación del complejo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  reduce drásticamente la concentración de ion  $\text{Ag}^+$  libre en disolución.

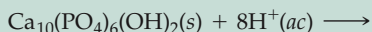
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Calcule la  $[\text{Cr}^{3+}]$  en equilibrio con  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  cuando se disuelven  $0.010\text{ mol}$  de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  en un litro de disolución amortiguadora de  $\text{pH } 10.0$ .

**Respuesta:**  $1 \times 10^{-16}\text{ M}$

**Química y vida Caries dental y fluoruración**

El esmalte dental se compone principalmente de un mineral llamado hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que es la sustancia más dura del cuerpo. Las caries dentales se deben a la disolución del esmalte dental por la acción de los ácidos.

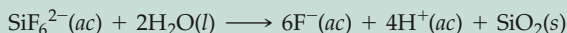


Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  resultantes salen del esmalte dental por difusión y son arrastrados por la saliva. Los ácidos que atacan la hidroxiapatita son producto de la acción de bacterias específicas en los azúcares y otros carbohidratos presentes en la placa (sarro) adherida a los dientes.

El ion fluoruro, presente en el agua potable, la pasta dentífrica y otras fuentes, reacciona con la hidroxiapatita para formar fluorapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Este mineral, en el que el  $\text{F}^-$  ha tomado el lu-

gar del  $\text{OH}^-$ , es mucho más resistente al ataque de los ácidos porque el ion fluoruro es una base de Brønsted-Lowry mucho más débil que el ion hidróxido.

Por ser el ion fluoruro tan eficaz para prevenir las caries, en muchos lugares se agrega al suministro público de agua para dar una concentración de  $1\text{ mg/L}$  (1 ppm). El compuesto que se agrega puede ser  $\text{NaF}$  o  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . El  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  reacciona con el agua y libera iones fluoruro de acuerdo con la reacción siguiente:



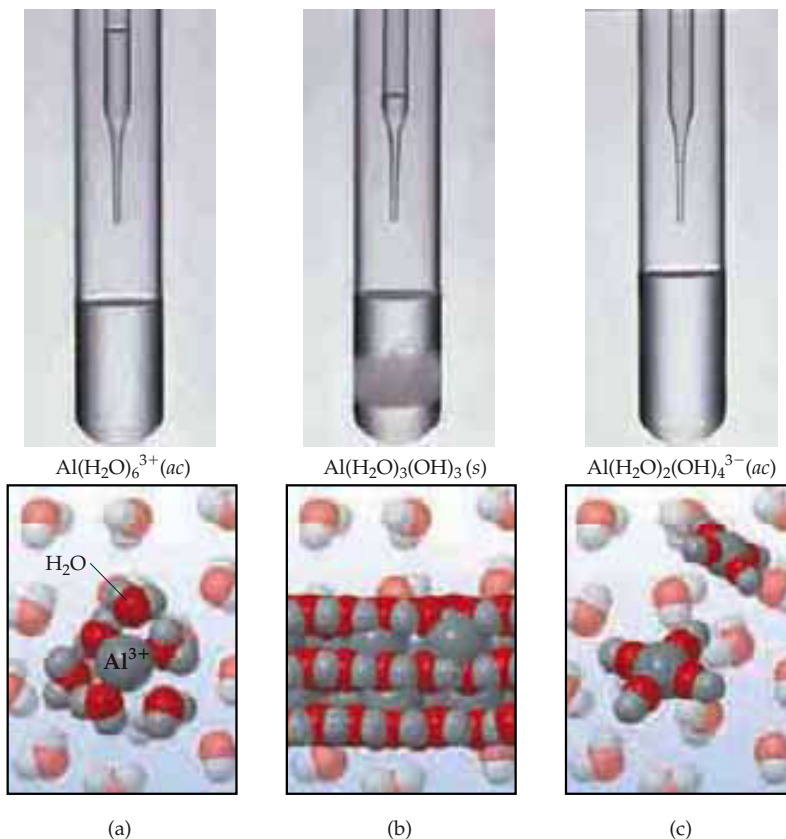
Alrededor de 80% de todas las pastas dentífricas que se venden hoy día en Estados Unidos contienen compuestos de fluoruro, por lo regular a un nivel de 0.1% en masa de fluoruro. Los compuestos más comunes presentes en las pastas dentífricas son fluoruro de sodio ( $\text{NaF}$ ), monofluorofosfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) y fluoruro estano (SnF<sub>2</sub>).

La regla general es que la solubilidad de las sales metálicas aumenta en presencia de bases de Lewis idóneas, como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$  u  $\text{OH}^-$ , si el metal forma un complejo con la base. La capacidad de los iones metálicos para formar complejos es un aspecto extraordinariamente importante de su química. En el capítulo 24 examinaremos con mucho más detenimiento los iones complejos. En ese capítulo, y en otros, veremos aplicaciones de los iones complejos en campos como la bioquímica, la metalurgia y la fotografía.

### Anfoterismo

Ciertos hidróxidos y óxidos metálicos relativamente insolubles en agua neutra se disuelven en disoluciones fuertemente ácidas y fuertemente básicas. Estas sustancias son solubles en ácidos y bases fuertes porque ellas mismas son capaces de comportarse ya sea como un ácido o como una base; son *anfóteras*.  $\rightleftharpoons$  (Sección 16.2) Entre las sustancias anfóteras se cuentan los hidróxidos y óxidos de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ .

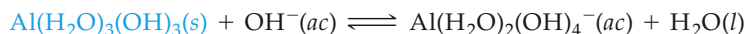
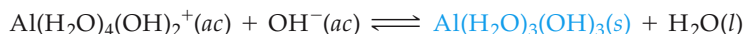
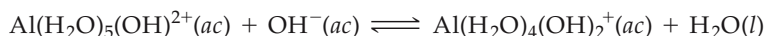
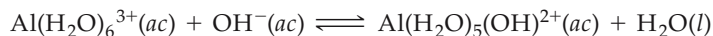
Estas especies se disuelven en soluciones ácidas porque contienen aniones básicos. Lo que distingue a los óxidos e hidróxidos anfóteros es, sin embargo, que también se disuelven en soluciones fuertemente básicas (Figura 17.20  $\blacktriangledown$ ). Este comportamiento es consecuencia de la formación de aniones complejos que contienen varios (típicamente cuatro) hidróxidos unidos al ion metálico.



$\blacktriangleleft$  **Figura 17.20** Cuando se agrega  $\text{NaOH}$  a una disolución de  $\text{Al}^{3+}$  (a), se forma un precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (b). Al agregar más  $\text{NaOH}$ , el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se disuelve (c), con lo cual se pone de manifiesto el anfoterismo del  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



El anfoterismo se suele explicar en función del comportamiento de las moléculas de agua que rodean el ion metálico, y que están ligados a él por interacciones ácido-base de Lewis.  $\infty$  (Sección 16.11) Por ejemplo, es más exacto representar el  $\text{Al}^{3+}$  como  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , porque en disolución acuosa hay seis moléculas de agua ligadas al  $\text{Al}^{3+}$ . Recuérdese (Sección 16.11) que este ion hidratado es un ácido débil. Al agregar una base fuerte, el  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  pierde protones por etapas, hasta formar finalmente  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  neutro e insoluble. Esta sustancia se disuelve luego al perder otro protón y formar  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ . Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Es posible remover más protones, pero cada reacción sucesiva ocurre con dificultad cada vez mayor que la anterior. A medida que la carga del ion se torna más negativa, cada vez es más difícil quitar un protón con carga positiva. La adición de un ácido invierte estas reacciones. El protón se adiciona por etapas para convertir los grupos  $\text{OH}^-$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y, finalmente, formar de nuevo  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Es práctica común simplificar las ecuaciones de estas reacciones excluyendo las moléculas ligadas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Así, por lo regular se escribe  $\text{Al}^{3+}$  en vez de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en vez de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en vez de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ , y así sucesivamente.

La medida en que un hidróxido metálico insoluble reacciona con ácido o base varía según el ion metálico específico de que se trate. Muchos hidróxidos metálicos —como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — se disuelven en disolución ácida pero no reaccionan con un exceso de base. Estos hidróxidos no son anfóteros.

La purificación de mineral de aluminio en la manufactura de aluminio metálico constituye una aplicación interesante de la propiedad del anfoterismo. Como hemos visto, el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es anfótero, en tanto que el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  no lo es. El aluminio está presente en gran cantidad en el mineral *bauxita*, que es prácticamente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con moléculas de agua adicionales. El mineral está contaminado con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como impureza. Cuando se agrega bauxita a una disolución fuertemente básica, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se disuelve porque el aluminio forma iones complejos, como  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . La impureza de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sin embargo, no es anfótera y permanece en forma de sólido. Al filtrar la disolución se elimina la impureza de hierro. El hidróxido de aluminio se precipita entonces agregando ácido. El hidróxido purificado se somete a otros tratamientos y finalmente produce aluminio metálico.  $\infty$  (Sección 23.3)

## 17.6 Precipitación y separación de iones

El equilibrio se puede alcanzar a partir de las sustancias de uno u otro lado de la ecuación química. El equilibrio entre  $\text{BaSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{Ba}^{2+}(\text{ac})$  y  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$  (Ecuación 17.15) se alcanza partiendo de  $\text{BaSO}_4$  sólido. También se puede alcanzar a partir de disoluciones de sales que contengan  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , como  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , por ejemplo. Al mezclar estas dos soluciones, se precipitará  $\text{BaSO}_4$  si el producto de las concentraciones de los iones,  $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  es mayor que  $K_{ps}$ .

Ya hemos analizado el uso del cociente de reacción,  $Q$ , para establecer el sentido en el que una reacción debe avanzar para alcanzar el equilibrio.  $\infty$  (Sección 15.5) Las relaciones posibles entre  $Q$  y  $K_{ps}$  se resumen como sigue:

Si  $Q > K_{ps}$ , hay precipitación hasta que  $Q = K_{ps}$ .

Si  $Q = K_{ps}$ , existe un equilibrio (disolución saturada).

Si  $Q < K_{ps}$ , el sólido se disuelve hasta que  $Q = K_{ps}$ .

**EJERCICIO TIPO 17.15**

¿Se formará un precipitado al agregar 0.10 L de  $8.0 \times 10^{-3} M$  de  $Pb(NO_3)_2$  a 0.40 L de  $Na_2SO_4$   $5.0 \times 10^{-3} M$ ?

**Solución**

**Análisis:** El problema pide establecer si se formará o no un precipitado al combinar dos disoluciones de sales.

**Estrategia:** Es necesario determinar las concentraciones de todos los iones inmediatamente después de mezclar, y comparar el valor del cociente de reacción,  $Q$ , con la constante del producto de solubilidad de cualquier producto potencialmente insoluble. Los posibles productos de una metátesis son  $PbSO_4$  y  $NaNO_3$ . Las sales de sodio son muy solubles; en cambio, el  $PbSO_4$  tiene una  $K_{ps}$  de  $6.3 \times 10^{-7}$  (Apéndice D), y precipitará si las concentraciones de iones  $Pb^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  son lo suficientemente grandes para que  $Q$  exceda la  $K_{ps}$  de la sal.

**Resolución:** Al mezclar las dos disoluciones, el volumen total es de 0.10 L + 0.40 L = 0.50 L. El número de moles de  $Pb^{2+}$  en 0.10 L de  $Pb(NO_3)_2$   $3.0 \times 10^{-3} M$  es

$$(0.10 \text{ L}) \left( 8.0 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La concentración de  $Pb^{2+}$  en los 0.50 L de la mezcla es

$$[Pb^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.50 \text{ L}} = 1.6 \times 10^{-3} M$$

El número de moles de  $SO_4^{2-}$  es

$$(0.40 \text{ L}) \left( 5.0 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por tanto,  $[SO_4^{2-}]$  en los 0.50 L de la mezcla es

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.50 \text{ L}} = 4.0 \times 10^{-3} M$$

Tenemos entonces que

$$Q = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.6 \times 10^{-3})(4.0 \times 10^{-3}) = 6.4 \times 10^{-6}$$

Puesto que  $Q > K_{ps}$ , precipitará  $PbSO_4$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

¿Se formará un precipitado al mezclar 0.050 L de  $NaF$   $2.0 \times 10^{-2} M$  con 0.010 L de  $Ca(NO_3)_2$   $1.0 \times 10^{-2} M$ ?

**Respuesta:** Sí, porque  $Q = 4.6 \times 10^{-8}$  es mayor que  $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$ .

**Precipitación selectiva de iones**

Se pueden separar unos iones de otros con base en la solubilidad de sus sales. Considérese una disolución que contiene  $Ag^+$  y  $Cu^{2+}$ . Si se agrega  $HCl$  a la disolución, precipita  $AgCl$  ( $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$ ) en tanto que el  $Cu^{2+}$  permanece en disolución porque el  $CuCl_2$  es soluble. La separación de iones en disolución acuosa por medio de un reactivo que forma un precipitado con uno o varios de los iones se conoce como *precipitación selectiva*.

**EJERCICIO TIPO 17.16**

Una disolución contiene  $Ag^+$   $1.0 \times 10^{-2} M$  y  $Pb^{2+}$   $2.0 \times 10^{-2} M$ . Cuando se agrega  $Cl^-$  a la disolución, precipitan de esta tanto  $AgCl$  ( $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$ ) como  $PbCl_2$  ( $K_{ps} = 1.7 \times 10^{-5}$ ). ¿Qué concentración de  $Cl^-$  es necesaria para iniciar la precipitación de cada sal? ¿Cuál de las sales precipita primero?

**Solución**

**Análisis:** Se pide determinar la concentración de  $Cl^-$  necesaria para iniciar la precipitación de una disolución que contiene iones  $Ag^+$  y  $Pb^{2+}$ , y predecir cuál cloruro metálico comenzará a precipitar primero.

**Estrategia:** Se dan valores de  $K_{ps}$  de los dos posibles precipitados. Con base en estos y en las concentraciones de los iones metálicos, se puede calcular la concentración de ion  $Cl^-$  que sería necesaria para iniciar la precipitación de cada uno. La sal que requiere la menor concentración del ion  $Cl^-$  precipitará en primer término.

**Resolución:** En el caso del  $AgCl$  se tiene

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

Puesto que  $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-2} M$ , la máxima concentración de  $Cl^-$  que puede estar presente sin que precipite  $AgCl$  se calcula a partir de la expresión de la  $K_{ps}$ .

$$K_{ps} = [1.0 \times 10^{-2}][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.8 \times 10^{-8} M$$

Todo  $Cl^-$  en exceso respecto a esta muy pequeña concentración hará que precipite  $AgCl$  de la disolución. Procediendo de forma análoga con el  $PbCl_2$  tenemos que

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$[2.0 \times 10^{-2}][Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$[Cl^-]^2 = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-2}} = 8.5 \times 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = \sqrt{8.5 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-2} M$$

Por tanto, una concentración de  $Cl^-$  mayor que  $2.9 \times 10^{-2}$  provocará la precipitación de  $PbCl_2$ .

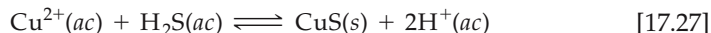
Si comparamos las concentraciones de  $Cl^-$  necesarias para precipitar cada sal, vemos que, conforme se agrega  $Cl^-$  a la disolución, el  $AgCl$  precipitará primero porque requiere una concentración menor de  $Cl^-$ . Por consiguiente, se puede separar  $Ag^+$  de  $Pb^{2+}$  agregando poco a poco  $Cl^-$  de modo que  $[Cl^-]$  esté entre  $(1.8 \times 10^{-8}$  y  $2.9 \times 10^{-2}) M$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Una disolución se compone de  $Mg^{2+}$   $0.050 M$  y  $Cu^{2+}$   $0.020 M$ . ¿Cuál ion precipitará primero cuando se agrega  $OH^-$  a la disolución? ¿Qué concentración de  $OH^-$  es necesaria para iniciar la precipitación de cada catión? [La  $K_{ps}$  del  $Mg(OH)_2$  es de  $1.8 \times 10^{-11}$  y la  $K_{ps}$  del  $Cu(OH)_2$  es de  $2.2 \times 10^{-20}$ .]

**Respuesta:** El  $Cu(OH)_2$  precipita primero. El  $Cu(OH)_2$  comienza a precipitar cuando  $[OH^-]$  pasa de  $1.0 \times 10^{-9} M$ ; el  $Mg(OH)_2$  comienza a precipitar cuando  $[OH^-]$  es mayor que  $1.9 \times 10^{-5} M$ .

Es frecuente el uso del ion sulfuro para separar iones metálicos porque la solubilidad de las sales de sulfuro abarca un intervalo muy grande y depende en alto grado del pH de la disolución. Por ejemplo, es posible separar  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  burbujeando  $H_2S$  gaseoso a través de una disolución acidificada correctamente. Debido a que el  $CuS$  ( $K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$ ) es menos soluble que el  $ZnS$  ( $K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$ ), el  $CuS$  precipita de una disolución acidificada (pH = 1), mas no el  $ZnS$  (Figura 17.21 ►):

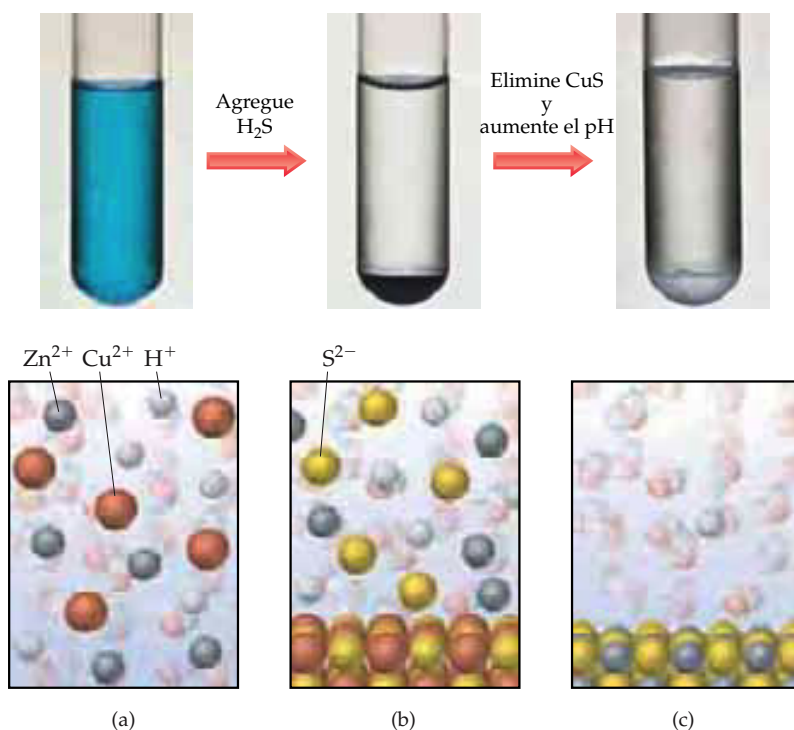


El  $CuS$  se separa de la disolución de  $Zn^{2+}$  por filtración. El  $CuS$  se puede disolver empleando una alta concentración de  $H^+$ , con lo que el equilibrio que se muestra en la ecuación 17.27 se desplaza a la izquierda.

## 17.7 Análisis cualitativo de elementos metálicos

En este capítulo hemos visto varios ejemplos de equilibrios en los que participan iones metálicos en disolución. En esta última sección examinaremos brevemente cómo se utilizan los equilibrios de solubilidad y la formación de iones complejos para detectar la presencia de iones metálicos específicos en disolución. Antes de la invención de los instrumentos analíticos modernos, era necesario analizar las mezclas de metales de una muestra por los llamados métodos químicos por vía húmeda. Por ejemplo, una mezcla metálica que podía contener varios elementos metálicos se disolvía en una disolución concentrada de ácido. Esta disolución se trabajaba entonces de forma sistemática para identificar la presencia de diversos iones metálicos.

El **análisis cualitativo** determina únicamente la presencia o ausencia de un ion metálico en particular, en tanto que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de una sustancia dada está presente. Los métodos húmedos de análisis cualitativo han



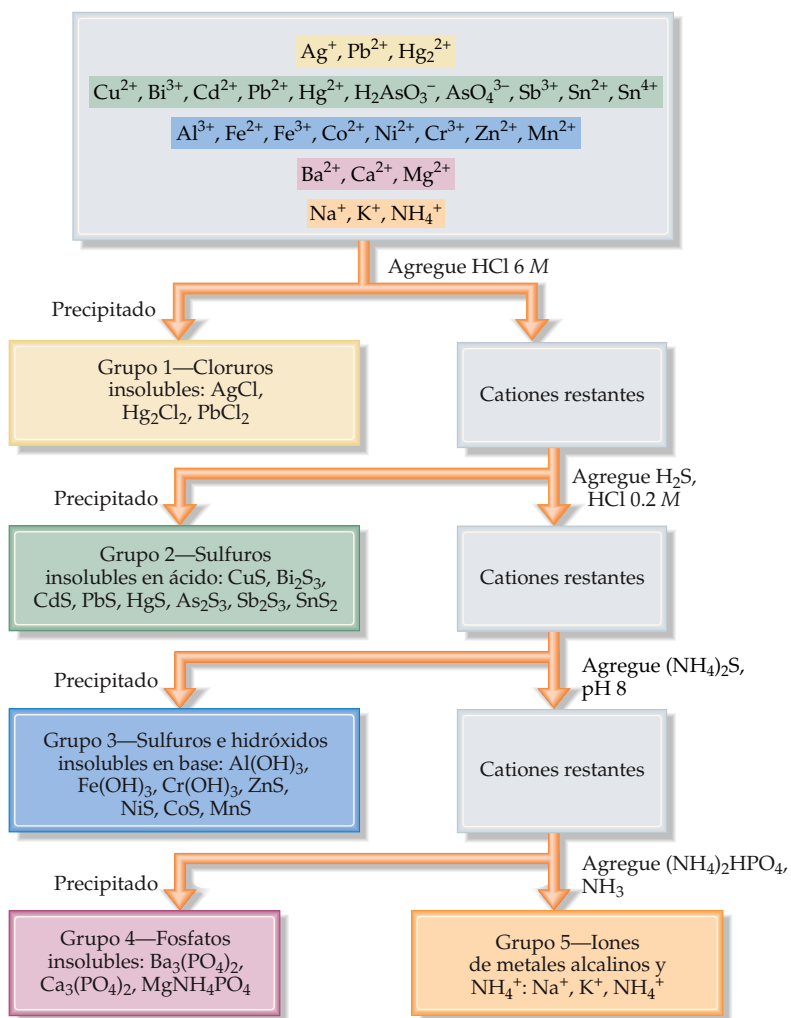
◀ **Figura 17.21** (a) Disolución que contiene  $\text{Zn}^{2+}$  (ac) y  $\text{Cu}^{2+}$  (ac). (b) Cuando se agrega  $\text{H}_2\text{S}$  a una disolución con un pH mayor que 0.6, precipita  $\text{CuS}$ . (c) Después de eliminar el  $\text{CuS}$ , se aumenta el pH para permitir que precipite el  $\text{ZnS}$ .

perdido importancia como medio de análisis. No obstante, es frecuente su uso en los programas de laboratorio de química general para ilustrar equilibrios, enseñar las propiedades de los iones metálicos comunes en disolución y adquirir destrezas de laboratorio. Típicamente, estos análisis se llevan a cabo en tres etapas. (1) Los iones se separan en grupos amplios sobre la base de propiedades de solubilidad. (2) Después, los iones individuales de cada grupo se separan disolviendo selectivamente los integrantes del grupo. (3) Se identifican los iones por medio de ensayos específicos.

Un esquema de uso generalizado divide los cationes comunes en cinco grupos, como se muestra en la figura 17.22 ▶. El orden de adición de los reactivos es importante. Primero se llevan a cabo las separaciones más selectivas, esto es, aquellas en las que interviene el menor número de iones. Las reacciones que se utilizan deben efectuarse de manera tan completa que cualquier concentración de cationes que permanezca en la disolución sea demasiado pequeña para interferir en las pruebas subsiguientes. Examinemos con más detenimiento estos cinco grupos de cationes, analizando brevemente la lógica empleada en este esquema de análisis cuantitativo.

1. *Cloruros insolubles*: De los iones metálicos comunes, sólo  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Por consiguiente, cuando se agrega  $\text{HCl}$  diluido a una mezcla de cationes sólo precipitan  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ , y los demás cationes quedan en disolución. La ausencia de un precipitado indica que la disolución inicial no contiene  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  ni  $\text{Pb}^{2+}$ .
2. *Sulfuros insolubles en ácido*: Una vez eliminados los cloruros insolubles, la disolución restante, que ahora es ácida, se trata con  $\text{H}_2\text{S}$ . Sólo precipitan los sulfuros metálicos más insolubles:  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{SnS}_2$ . (Adviértanse los valores tan pequeños de las  $K_{ps}$  de algunos de estos sulfuros en el Apéndice D.) Los iones metálicos cuyos sulfuros son algo más solubles (por ejemplo,  $\text{ZnS}$  o  $\text{NiS}$ ) permanecen en disolución.

► **Figura 17.22** Esquema de análisis cualitativo para separar los cationes en grupos.

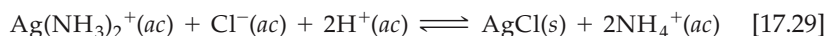


- Sulfuros e hidróxidos insolubles en base:** Después de filtrar la disolución para eliminar los sulfuros insolubles en ácido, la disolución que queda se alcaliniza ligeramente y se agrega  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . En las soluciones alcalinas la concentración de  $\text{S}^{2-}$  es mayor que en las ácidas. De esta forma, se consigue que el producto iónico de muchos de los sulfuros más solubles exceda su valor de  $K_{ps}$  y, con ello, que precipiten. Los iones metálicos que precipitan en esta etapa son  $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (En realidad, los iones  $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  no forman sulfuros insolubles, sino que se precipitan como hidróxidos insolubles al mismo tiempo.)
- Fosfatos insolubles:** En este punto la disolución contiene sólo iones metálicos de los grupos 1A y 2A de la tabla periódica. Al agregar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a una disolución alcalina se precipitan los elementos del grupo 2A  $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , porque estos metales forman fosfatos insolubles.
- Iones de metales alcalinos y  $\text{NH}_4^+$ :** Los iones que quedan después de eliminar los fosfatos insolubles forman un grupo pequeño. Se puede ensayar cada ion individualmente. Un ensayo a la llama permite establecer la presencia de  $\text{K}^+$ , por ejemplo, porque la llama adquiere una coloración violeta característica en presencia de  $\text{K}^+$ .

Se requieren más separaciones y ensayos para saber cuáles iones están presentes en cada grupo. Considérense, por ejemplo, los iones del grupo de los cloruros insolubles. El precipitado que contiene los cloruros metálicos se hierve en agua. El  $\text{PbCl}_2$  es relativamente soluble en agua caliente, al contrario del  $\text{AgCl}$  y el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Se filtra la disolución caliente y se agrega al filtrado una disolución de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  al filtrado. Si hay  $\text{Pb}^{2+}$  presente, se forma un precipitado amarillo de  $\text{PbCrO}_4$ . El ensayo de  $\text{Ag}^+$  consiste en tratar el precipitado de cloruros metálicos con amoniaco diluido. Sólo el  $\text{Ag}^+$  forma un complejo amoniacal. Si hay  $\text{AgCl}$  en el precipitado, se disolverá en la disolución de amoniaco.



Después del tratamiento con amoniaco, se filtra la disolución y se acidifica el filtrado agregando ácido nítrico, el cual elimina el amoniaco de la disolución al formar  $\text{NH}_4^+$ , con lo cual libera el  $\text{Ag}^+$ , que vuelve a formar el precipitado de  $\text{AgCl}$ .



Los análisis para identificar iones individuales en los sulfuros insolubles en ácido e insolubles en base son un poco más complejos, pero se basan en los mismos principios generales. Los procedimientos pormenorizados para llevar a cabo estos análisis se hallan en muchos manuales de laboratorio.

#### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 17: Asociación de conceptos

Se hace burbujear una muestra de 1.25 L de HCl gaseoso a 25°C y 0.950 atm a través de 0.500 L de disolución de  $\text{NH}_3$  0.150 M. Suponiendo que todo el HCl se disuelve y que el volumen de la disolución sigue siendo de 0.500 L, calcule el pH de la disolución resultante.

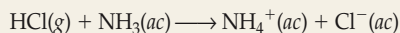
**Solución** El número de moles de HCl gaseoso se calcula a partir de la ley del gas ideal.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.950 \text{ atm})(1.25 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(294 \text{ K})} = 0.0492 \text{ mol HCl}$$

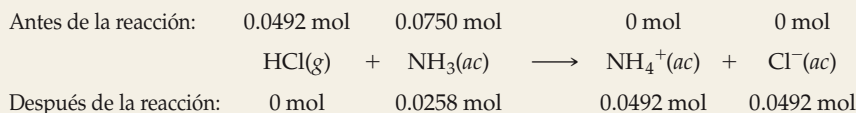
El número de moles de  $\text{NH}_3$  de la disolución está dado por el producto del volumen de la disolución por su concentración.

$$\text{mol NH}_3 = (0.500 \text{ L})(0.150 \text{ mol NH}_3/\text{L}) = 0.0750 \text{ mol NH}_3$$

El ácido HCl y la base  $\text{NH}_3$  reaccionan; se transfiere un protón del HCl al  $\text{NH}_3$  y se forman iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ .



Para determinar el pH de la disolución primero se calcula la cantidad de cada reactivo y producto presentes al término de la reacción.

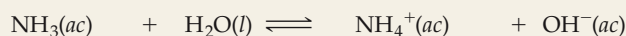


Así pues, la reacción produce una disolución que contiene una mezcla de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ . El  $\text{NH}_3$  es una base débil ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ), el  $\text{NH}_4^+$  es su ácido conjugado y el  $\text{Cl}^-$  no tiene propiedades ácido-base. En consecuencia, el pH depende de  $[\text{NH}_3]$  y  $[\text{NH}_4^+]$ .

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.0258 \text{ mol NH}_3}{0.500 \text{ L de disoln}} = 0.0516 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.0492 \text{ mol NH}_4^+}{0.500 \text{ L de disoln}} = 0.0984 \text{ M}$$

El pH se calcula a partir ya sea de la  $K_b$  del  $\text{NH}_3$  o de la  $K_a$  del  $\text{NH}_4^+$ . Usando la expresión de la  $K_b$  se tiene



Inicial	0.0516 M	—	0.0984 M	0
Cambio	-x M	—	+x M	+x M
Equilibrio	(0.0516 - x) M	—	(0.0984 + x) M	x M

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0.0984 + x)(x)}{(0.0516 - x)} \approx \frac{(0.0984)x}{0.0516} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{OH}^-] = \frac{(0.0516)(1.8 \times 10^{-5})}{0.0984} = 9.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Por tanto,  $\text{pOH} = -\log(9.4 \times 10^{-6}) = 5.03$  y  $\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 5.03 = 8.97$

## Resumen y términos clave

**Sección 17.1** En este capítulo hemos considerado varios tipos de equilibrios importantes que se establecen en soluciones acuosas. Hemos puesto énfasis principalmente en los equilibrios ácido-base de soluciones que contienen dos o más solutos y en los equilibrios de solubilidad. La presencia de un electrólito fuerte que aporta un ion común al equilibrio reprime la disociación de un ácido débil o de una base débil. Este fenómeno se conoce como **efecto del ion común**.

**Sección 17.2** Un tipo particularmente importante de mezcla de ácido y base es la de un par conjugado ácido-base. Estas mezclas funcionan como **disoluciones amortiguadoras (amortiguadores)**. La adición de cantidades pequeñas de un ácido fuerte o una base fuerte provocan sólo cambios pequeños de pH porque el amortiguador reacciona con el ácido o base adicional. (Las reacciones de ácido fuerte con base fuerte, ácido fuerte con base débil y ácido débil con base fuerte se llevan a cabo prácticamente hasta completarse.) Las disoluciones amortiguadoras se preparan habitualmente con un ácido débil y la sal de ese ácido, o con una base débil y una sal de esa base. Dos características importantes de las disoluciones amortiguadoras son su **capacidad amortiguadora** y su pH. El pH se calcula a partir de la  $K_a$  o la  $K_b$ . La relación entre pH,  $\text{p}K_a$  y la concentración de un ácido y de su base conjugada se expresan mediante la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

**Sección 17.3** La gráfica del pH de un ácido (o base) en función del volumen de base (o ácido) agregada es una **curva de titulación ácido-base**. Las curvas de titulación facilitan la selección de un indicador de pH idóneo para una titulación ácido-base. La curva de titulación de una titulación de ácido fuerte con base fuerte presenta un cambio grande de pH en las cercanías del punto de equivalencia; en el punto de equivalencia de esta titulación,  $\text{pH} = 7$ . En el caso de titulaciones de ácido fuerte con base débil o ácido débil con base fuerte, el cambio de pH en las cercanías del punto de equivalencia no es tan grande. Además, el pH en el punto de equivalencia no es de 7 en ninguno de estos casos, sino el pH de la disolución de sales producto de la reacción de neutralización. Es posible calcular el pH en cualquier punto de la curva de titulación considerando en primer término la estequiometría de la reacción entre el ácido y la base, y examinando después los equilibrios en los que participan las restantes especies de los solutos.

**Sección 17.4** El equilibrio entre un compuesto sólido y sus iones en disolución ofrece un ejemplo de equilibrio heterogé-

neo. La **constante del producto de solubilidad** (o simplemente el **producto de solubilidad**),  $K_{ps}$ , es una constante de equilibrio que expresa cuantitativamente la medida en que el compuesto se disuelve. La  $K_{ps}$  permite calcular la solubilidad de un compuesto iónico, y a partir de ésta se puede calcular la  $K_{ps}$ .

**Sección 17.5** Varios factores experimentales, entre ellos la temperatura, influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos en agua. La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que aporta un ion común (efecto del ion común). La solubilidad de los compuestos que contienen aniones básicos aumenta a medida que la disolución se hace más ácida (conforme el pH disminuye). Los cambios de pH no afectan a las sales con aniones de basicidad despreciable (aniones de ácidos fuertes).

En la solubilidad de las sales metálicas también influye la presencia de ciertas bases de Lewis que reaccionan con los iones metálicos para formar **iones complejos** estables. La formación de iones complejos en disolución acuosa implica el desplazamiento de moléculas de agua ligadas al ion metálico por bases de Lewis (como  $\text{NH}_3$  y  $\text{CN}^-$ ). La proporción en que se lleva a cabo la formación de complejos se expresa cuantitativamente por medio de la **constante de formación** del ion complejo. Los hidróxidos metálicos anfóteros son hidróxidos metálicos poco solubles que se disuelven al añadir ya sea ácido o base. El anfoterismo se debe a reacciones ácido-base en las que participan grupos  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}_2\text{O}$  unidos a los iones metálicos.

**Sección 17.6** La comparación del producto iónico,  $Q$ , con el valor de la  $K_{ps}$  permite juzgar si se formará un precipitado al mezclar ciertas soluciones o si se disolverá una sal poco soluble en diversas condiciones. Se forman precipitados cuando  $Q > K_{ps}$ . Es posible separar unos iones de otros con base en la solubilidad de sus sales.

**Sección 17.7** Los elementos metálicos presentan grandes variaciones en cuanto a solubilidad de sus sales, comportamiento ácido-base y tendencia a formar iones complejos. Estas diferencias permiten detectar la presencia de iones metálicos en mezclas y también separarlos. El **análisis cualitativo** establece la presencia o ausencia de especies en una muestra, en tanto que el **análisis cuantitativo** determina cuánto de cada especie está presente. El análisis cualitativo de los iones metálicos en disolución se efectúa separando los iones en grupos con base en reacciones de precipitación, para luego analizar cada grupo en busca de iones metálicos individuales.

## Ejercicios

## Efecto del ion común

- 17.1** (a) ¿Qué es el efecto del ion común? (b) Cite un ejemplo de una sal capaz de disminuir la disociación del  $\text{HNO}_2$  en disolución.
- 17.2** (a) Considere el equilibrio  $\text{B}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HB}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$ . Con base en el principio de Le Châtelier, explique el efecto de la presencia de una sal de  $\text{HB}^+$  en la disociación de B. (b) Cite un ejemplo de una sal capaz de reducir la ionización del  $\text{NH}_3$  en disolución.
- 17.3** Indique si el pH aumenta, disminuye o permanece sin cambio al agregar lo siguiente: (a)  $\text{NaNO}_2$  a una disolución de  $\text{HNO}_2$ ; (b)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$  a una disolución de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ; (c) formiato de sodio a una disolución de ácido fórmico; (d) bromuro de potasio a una disolución de ácido bromhídrico; (e)  $\text{HCl}$  a una disolución de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .
- 17.4** Indique si el pH aumenta, disminuye o permanece sin cambio al agregar lo siguiente: (a)  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$  a una disolución de  $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ; (b) nitrato de piridinio,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})(\text{NO}_3)$ , a una disolución de piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; (c) amoníaco a una disolución de ácido clorhídrico; (d) hidrógeno-carbonato de sodio a una disolución de ácido carbónico; (e)  $\text{NaClO}_4$  a una disolución de  $\text{NaOH}$ .
- 17.5** Con base en la información del apéndice D, calcule el pH y la concentración de ion propionato,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-]$ , de una

disolución de propionato de potasio ( $\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ) 0.060 M y ácido propiónico ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ) 0.085 M.

- 17.6** Con base en la información del apéndice D, calcule el pH y la concentración de ion trimetilamonio de una disolución de trimetilamina,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , 0.075 M y cloruro de trimetilamonio,  $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ , 0.10 M.
- 17.7** Calcule el pH de las disoluciones siguientes: (a) formiato de sodio ( $\text{NaCHO}_2$ ) 0.160 M con ácido fórmico ( $\text{HCHO}_2$ ) 0.260 M; (b) piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) 0.210 M con cloruro de piridinio ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ ) 0.350 M.
- 17.8** Calcule el pH de las disoluciones siguientes: (a) una disolución preparada combinando 50.0 mL de ácido acético 0.15 M con 50.0 mL de acetato de sodio 0.20 M; (b) una disolución preparada combinando 125 mL de ácido fluorhídrico 0.050 M con 50.0 mL de fluoruro de sodio 0.10 M.
- 17.9** (a) Calcule el porcentaje de disociación del ácido butanóico 0.0075 M ( $K_a = 1.5 \times 10^{-5}$ ). (b) Calcule el porcentaje de disociación del ácido butanóico 0.0075 M en una disolución que contiene butanoato de sodio 0.085 M.
- 17.10** (a) Calcule el porcentaje de disociación del ácido láctico 0.085 M ( $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$ ). (b) Calcule el porcentaje de disociación del ácido láctico 0.085 M en una disolución que contiene lactato de sodio 0.050 M.

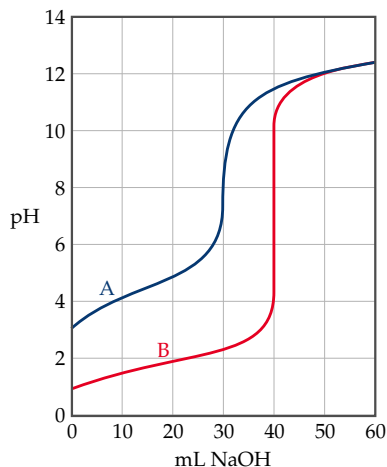
## Amortiguadores

- 17.11** Explique por qué una mezcla de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  actúa como amortiguador, pero no una mezcla de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaCl}$ .
- 17.12** Explique por qué una mezcla de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaF}$  actúa como amortiguador, pero no una mezcla de  $\text{HF}$  y  $\text{NaCl}$ .
- 17.13** (a) Calcule el pH de un amortiguador de ácido láctico 0.12 M y lactato de sodio 0.11 M. (b) Calcule el pH de un amortiguador preparado mezclando 85 mL de ácido láctico 0.13 M con 95 mL de lactato de sodio 0.15 M.
- 17.14** (a) Calcule el pH de un amortiguador de  $\text{NaHCO}_3$  0.100 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.125 M. (b) Calcule el pH de un amortiguador preparado mezclando 55 mL de  $\text{NaHCO}_3$  0.20 M con 65 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.15 M.
- 17.15** Se prepara un amortiguador disolviendo 20.0 g de ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) y 20.0 g de acetato de sodio ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) en suficiente agua para tener 2.00 L de disolución. (a) Determine el pH del amortiguador. (b) Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que se efectúa cuando se agregan unas gotas de ácido clorhídrico al amortiguador. (c) Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que se efectúa cuando se agregan unas gotas de disolución de hidróxido de sodio al amortiguador.
- 17.16** Se prepara un amortiguador disolviendo 5.0 g de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y 20.0 g de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en suficiente agua para tener 2.50 L de disolución. (a) ¿Cuál es el pH de este amortiguador? (b) Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que se efectúa cuando se agregan unas gotas de ácido nítrico al amortiguador. (c) Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que se efectúa cuando se agregan unas gotas de disolución de hidróxido de potasio al amortiguador.
- 17.17** ¿Cuántos moles de hipobromito de sodio ( $\text{NaBrO}$ ) se deben agregar a 1.00 L de ácido hipobromoso 0.050 M ( $\text{HBrO}$ ) para formar una disolución amortiguadora de pH 9.15? Suponga que el volumen no cambia al agregar el  $\text{NaBrO}$ .
- 17.18** ¿Cuántos gramos de lactato de sodio ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) se deben agregar a 1.00 L de ácido láctico 0.150 M ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) para formar una disolución amortiguadora de pH 2.90? Suponga que el volumen no cambia al agregar el  $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ .
- 17.19** Una disolución amortiguadora contiene 0.10 mol de ácido acético y 0.13 mol de acetato de sodio en 1.00 L. (a) ¿Cuál es el pH de este amortiguador? (b) ¿Cuál es el pH del amortiguador después de la adición de 0.02 mol de  $\text{KOH}$ ? (c) ¿Cuál es el pH del amortiguador después de la adición de 0.02 mol de  $\text{HNO}_3$ ?
- 17.20** Una disolución amortiguadora contiene 0.12 mol de ácido propiónico ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ) y 0.10 mol de propionato de sodio ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ) en 1.50 L. (a) ¿Cuál es el pH de este amortiguador? (b) ¿Cuál es el pH del amortiguador después de la adición de 0.01 mol de  $\text{NaOH}$ ? (c) ¿Cuál es el pH del amortiguador después de la adición de 0.01 mol de  $\text{HI}$ ?
- 17.21** (a) ¿Cuál es la razón de  $\text{HCO}_3^-$  respecto a  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en sangre con un pH 7.4? (b) ¿Cuál es la razón de  $\text{HCO}_3^-$  respecto a  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en un maratonista agotado cuya sangre tiene un pH de 7.1?
- 17.22** Un amortiguador, compuesto de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ayuda a regular el pH de ciertos líquidos fisiológicos. Muchas bebidas gaseosas también emplean este sistema amortiguador. ¿Cuál es el pH de una bebida gaseosa cuyos ingredientes amortiguadores principales son 6.5 g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y 8.0 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en 355 mL de disolución?



## Titulaciones ácido-base

**17.23** La gráfica que sigue muestra las curvas de titulación de dos ácidos monoprotónicos. (a) ¿Cuál de las curvas es la de un ácido fuerte? (b) ¿Cuál es el pH aproximado en el punto de equivalencia de cada titulación? (c) ¿Cómo son una respecto a la otra las concentraciones originales de los dos ácidos si 40.0 mL de cada una se titulan hasta el punto de equivalencia con el mismo volumen de base 0.100 M?



- 17.24** ¿En qué difiere la titulación de un ácido monoprotónico fuerte de la titulación de un ácido monoprotónico débil con una base fuerte en los aspectos siguientes? (a) cantidad de base necesaria para alcanzar el punto de equivalencia; (b) pH al comenzar la titulación; (c) pH en el punto de equivalencia; (d) pH después de agregar un pequeño exceso de base; (e) selección del indicador para establecer el punto de equivalencia
- 17.25** Se titulan dos ácidos monoprotónicos, ambos de concentración 0.100 M, con NaOH 0.100 M. El pH en el punto de equivalencia de HX es de 8.8, y el de HY es de 7.9. (a) ¿Cuál es el ácido más débil? (b) ¿Cuáles indicadores de la figura 16.7 se podrían emplear para titular cada uno de estos ácidos?
- 17.26** Suponga que 30.0 mL de una disolución 0.10 M de una base débil B que acepta un protón se titulan con una di-

solución 0.10 M del ácido monoprotónico fuerte HX. (a) ¿Cuántos moles de HX se han agregado en el punto de equivalencia? (b) ¿Cuál es la forma predominante de B en el punto de equivalencia? (c) ¿Qué factor determina el pH en el punto de equivalencia? (d) ¿Cuál indicador, fenolftaleína o rojo de metilo, es probablemente la mejor opción para esta titulación?

- 17.27** ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.0850 M se necesitan para titular las disoluciones siguientes hasta el punto de equivalencia? (a) 40.0 mL de HNO<sub>3</sub> 0.0900 M; (b) 35.0 mL de HBr 0.0720 M; (c) 50.0 mL de una disolución que contiene 1.85 g de HCl por litro?
- 17.28** ¿Cuántos mililitros de HCl 0.105 M se necesitan para titular las disoluciones siguientes hasta el punto de equivalencia? (a) 55 mL de NaOH 0.0950 M; (b) 23.5 mL de KOH 0.117 M; (c) 125.0 mL de una disolución que contiene 1.35 g de NaOH por litro?
- 17.29** Se titula una muestra de 20.0 mL de disolución de HBr 0.200 M con disolución de NaOH 0.200 M. Calcule el pH de la disolución después de agregar los volúmenes de base siguientes: (a) 15.0 mL; (b) 19.9 mL; (c) 20.0 mL; (d) 20.1 mL; (e) 35.0 mL.
- 17.30** Se titula una muestra de 30.0 mL de KOH 0.200 M con disolución de HClO<sub>4</sub> 0.150 M. Calcule el pH de la disolución después de agregar los volúmenes de ácido siguientes: (a) 30.0 mL; (b) 39.5 mL; (c) 39.9 mL; (d) 40.0 mL; (e) 40.1 mL.
- 17.31** Se titula una muestra de 35.0 mL de ácido acético 0.150 M (HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) con disolución de NaOH 0.150 M. Calcule el pH después de agregar los volúmenes de base siguientes: (a) 0 mL; (b) 17.5 mL; (c) 34.5 mL; (d) 35.0 mL; (e) 35.5 mL.
- 17.32** Considere la titulación de 30.0 mL de NH<sub>3</sub> 0.030 M con HCl 0.025 M. Calcule el pH después de agregar los volúmenes de titulante siguientes: (a) 0 mL; (b) 10.0 mL; (c) 20.0 mL; (d) 35.0 mL; (e) 36.0 mL; (f) 37.0 mL.
- 17.33** Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.200 M de las bases siguientes con HBr 0.200 M: (a) hidróxido de sodio (NaOH); (b) hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH); (c) anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>).
- 17.34** Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.100 M de las sustancias siguientes con NaOH 0.080 M: (a) ácido bromhídrico (HBr); (b) ácido láctico (HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>); (c) hidrogenocromato de sodio (NaHCrO<sub>4</sub>).

## Equilibrios de solubilidad y factores que afectan la solubilidad

- 17.35** (a) ¿Por qué no se incluye explícitamente la concentración del sólido no disuelto en la expresión de la constante del producto de solubilidad? (b) Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad de los siguientes electrolitos fuertes: AgI, SrSO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> y Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.
- 17.36** (a) Explique la diferencia entre solubilidad y constante del producto de solubilidad. (b) Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad de los siguientes compuestos iónicos: MnCO<sub>3</sub>, Hg(OH)<sub>2</sub> y Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- 17.37** (a) Si la solubilidad molar del CaF<sub>2</sub> a 35°C es de 1.24 × 10<sup>-3</sup> mol/L, ¿cuál es la K<sub>ps</sub> a esta temperatura? (b) Se encuentra que se disuelven 1.1 × 10<sup>-2</sup> g de SrF<sub>2</sub> por cada 100 mL de disolución acuosa a 25°C. Calcule el producto de solubilidad del SrF<sub>2</sub>. (c) La K<sub>ps</sub> del Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 25°C

es de 6.0 × 10<sup>-10</sup>. ¿Cuál es la solubilidad molar del Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>?

- 17.38** (a) La solubilidad molar del PbBr<sub>2</sub> a 25°C es de 1.0 × 10<sup>-2</sup> mol/L. Calcule K<sub>ps</sub>. (b) Si se disuelven 0.0490 g de AgIO<sub>3</sub> por litro de disolución, calcule la constante del producto de solubilidad. (c) Con base en el valor apropiado de K<sub>ps</sub> tomado del apéndice D, calcule la solubilidad del Cu(OH)<sub>2</sub> en gramos por litro de disolución.
- 17.39** Un volumen de 1.00 L de disolución saturada a 25°C de oxalato de calcio (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) contiene 0.0061 g de CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Calcule la constante del producto de solubilidad de esta sal a 25°C.
- 17.40** Un volumen de 1.00 L de disolución saturada a 25°C de yoduro de plomo(II) contiene 0.54 g de PbI<sub>2</sub>. Calcule la constante del producto de solubilidad de esta sal a 25°C.

- 17.41** Con base en el apéndice D, calcule la solubilidad molar del AgBr en (a) agua pura; (b) disolución de AgNO<sub>3</sub> 3.0 × 10<sup>-2</sup> M; (c) disolución de NaBr 0.10 M.
- 17.42** Calcule la solubilidad del LaF<sub>3</sub> en gramos por litro en (a) agua pura; (b) disolución de KF 0.025 M; (c) disolución de LaCl<sub>3</sub> 0.150 M.
- 17.43** Calcule la solubilidad del Mn(OH)<sub>2</sub> en gramos por litro en una disolución amortiguada de pH de (a) 7.0; (b) 9.5; (c) 11.8.
- 17.44** Calcule la solubilidad del Fe(OH)<sub>2</sub> en disolución amortiguada a un pH de (a) 7.0; (b) 10.0; (c) 12.0.
- 17.45** ¿Cuáles de las sales siguientes serán considerablemente más solubles en disolución ácida que en agua pura? (a) ZnCO<sub>3</sub>; (b) ZnS; (c) BiI<sub>3</sub>; (d) AgCN; (e) Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>?
- 17.46** Con respecto a cada una de las siguientes sales poco solubles, escriba la ecuación iónica neta, y en su caso, de la reacción con ácido: (a) MnS; (b) PbF<sub>2</sub>; (c) AuCl<sub>3</sub>; (d) Hg<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (e) CuBr.
- 17.47** Con base en el valor de la K<sub>f</sub> incluida en la tabla 17.1, calcule la concentración de Cu<sup>2+</sup> en 1.0 L de una disolución que contiene un total de 1 × 10<sup>-3</sup> mol de ion cobre(II) y que es 0.10 M respecto a NH<sub>3</sub>.
- 17.48** ¿A qué concentración final de NH<sub>3</sub> se debe ajustar una disolución para apenas disolver 0.020 mol de NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (K<sub>ps</sub> = 4 × 10<sup>-10</sup>) en 1.0 L de disolución? (Pista: Se puede pasar por alto la hidrólisis del C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> porque la disolución es muy básica.)
- 17.49** Con base en los valores de la K<sub>ps</sub> del AgI y la K<sub>f</sub> del Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente:
- $$\text{AgI}(s) + 2\text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(ac) + \text{I}^-(ac)$$
- 17.50** Con base en el valor de la K<sub>ps</sub> del Ag<sub>2</sub>S, de K<sub>a1</sub> y K<sub>a2</sub> del H<sub>2</sub>S y K<sub>f</sub> = 1.1 × 10<sup>5</sup> del AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente:
- $$\text{Ag}_2\text{S}(s) + 4\text{Cl}^-(ac) + 2\text{H}^+(ac) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}_2^-(ac) + \text{H}_2\text{S}(ac)$$

### Precipitación; análisis cualitativo

- 17.51** (a) ¿Precipitará Ca(OH)<sub>2</sub> de una disolución 0.050 M de CaCl<sub>2</sub> si se ajusta el pH a 8.0? (b) ¿Precipitará Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al mezclar 100 mL de AgNO<sub>3</sub> 0.050 M con 10 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.0 × 10<sup>-2</sup> M?
- 17.52** (a) ¿Precipitará Co(OH)<sub>2</sub> de una disolución 0.020 M de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> si se ajusta el pH a 8.5? (b) ¿Precipitará AgIO<sub>3</sub> al mezclar 100 mL de AgNO<sub>3</sub> 0.010 M con 10 mL de NaIO<sub>3</sub> 0.015 M? (La K<sub>ps</sub> del AgIO<sub>3</sub> es de 3.1 × 10<sup>-8</sup>.)
- 17.53** Calcule el pH mínimo necesario para precipitar el Mn(OH)<sub>2</sub> de forma tan completa que la concentración sea menor de 1 μg por litro [1000 partes por billón (ppb)].
- 17.54** Suponga que se va a aplicar a una muestra de 20 mL de una disolución un ensayo para detectar el ion Cl<sup>-</sup> agregando 1 gota (0.2 mL de AgNO<sub>3</sub> 0.10 M). ¿Cuál es la cantidad mínima en gramos de Cl<sup>-</sup> que debe estar presente para que se forme AgCl(s)?
- 17.55** A una disolución 2.0 × 10<sup>-4</sup> M de Ag<sup>+</sup> y 1.5 × 10<sup>-3</sup> M de Pb<sup>2+</sup> se agrega NaI. ¿Qué precipitará primero: AgI (K<sub>ps</sub> = 8.3 × 10<sup>-17</sup>) o PbI<sub>2</sub> (K<sub>ps</sub> = 7.9 × 10<sup>-9</sup>)? Especifique la concentración de I<sup>-</sup> necesaria para iniciar la precipitación.
- 17.56** Se agrega gota a gota una disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una disolución 0.0150 M de Ba<sup>2+</sup> y 0.015 M de Sr<sup>2+</sup>. (a) ¿Qué concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> será necesaria para iniciar la precipitación? (No tome en cuenta los cambios de volumen. BaSO<sub>4</sub>: K<sub>ps</sub> = 1.1 × 10<sup>-10</sup>; SrSO<sub>4</sub>: K<sub>ps</sub> = 3.2 × 10<sup>-7</sup>.) (b) ¿Cuál es el catión que precipita primero? (c) ¿Cuál es la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cuando el segundo catión comienza a precipitar?
- 17.57** Una disolución que contiene un número desconocido de iones metálicos se trata con HCl diluido; no se forma un precipitado. Se ajusta el pH a aproximadamente 1 y se burbujea H<sub>2</sub>S a través de ella. Tampoco en este caso se forma un precipitado. Se ajusta entonces el pH de la disolución a alrededor de 8 y se burbujea de nuevo H<sub>2</sub>S. Esta vez se forma un precipitado. El filtrado de esta disolución se trata con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. No hay formación de precipitado. ¿Cuáles de los iones estudiados en la sección 17.7 están posiblemente presentes? ¿Cuáles están definitivamente ausentes dentro de los límites de estos ensayos?
- 17.58** Un sólido problema es totalmente soluble en agua. Al agregar HCl diluido se forma un precipitado. Después de filtrar el precipitado, se ajusta el pH a alrededor de 1 y se burbujea H<sub>2</sub>S en la disolución; se forma otro precipitado. Después de filtrar este precipitado, se ajusta el pH a 8 y se agrega de nuevo H<sub>2</sub>S; no hay formación de precipitado. Tampoco se forma un precipitado al agregar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. La disolución residual muestra un color amarillo en el ensayo a la llama. Con base en estas observaciones, ¿cuáles de los compuestos siguientes podrían estar presentes, cuáles lo están definitivamente, y cuáles están ausentes sin lugar a dudas? CdS, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgO, ZnSO<sub>4</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 17.59** En el curso de diversos procedimientos de análisis cualitativo se encontraron las siguientes mezclas: (a) Zn<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>; (b) Cr(OH)<sub>3</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>; (c) Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>; (d) Ag<sup>+</sup> y Mn<sup>2+</sup>. Sugiera cómo se podría separar cada mezcla.
- 17.60** Sugiera cómo se podrían separar los cationes de las siguientes mezclas en disolución: (a) Na<sup>+</sup> y Cd<sup>2+</sup>; (b) Cu<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>; (c) Pb<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>; (d) Ag<sup>+</sup> y Hg<sup>2+</sup>.
- 17.61** (a) Para precipitar los cationes del grupo 4 (Figura 17.22) se requiere un medio básico. ¿Por qué? (b) ¿Cuál es la diferencia más significativa entre los sulfuros precipitados en el grupo 3 y los precipitados en el grupo 4? (c) Sugiera un procedimiento para disolver los cationes del grupo 4 después de su precipitación.
- 17.62** Un estudiante que tiene prisa de terminar su trabajo de laboratorio decide que su problema de análisis cualitativo contiene un ion metálico del grupo insoluble en fosfato, el grupo 4 (Figura 17.22). En consecuencia, el estudiante ensaya su muestra directamente con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pasando por alto los primeros ensayos de los iones metálicos de los grupos 1, 2 y 3. Observa un precipitado y concluye que, en efecto, está presente un ion metálico del grupo 4. ¿Por qué podría ser ésta una conclusión errónea?

## Ejercicios adicionales

- 17.63** El ácido furoico ( $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$ ) tiene un valor de  $K_a$  de  $6.76 \times 10^{-4}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Calcule el pH a  $25^\circ\text{C}$  de (a) una disolución preparada agregando 35.0 g de ácido furoico y 30.0 g de furoato de sodio ( $\text{NaC}_5\text{H}_3\text{O}_3$ ) a suficiente agua para tener 0.250 L de disolución; (b) una disolución preparada mezclando 30.0 mL de  $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$  0.250 M y 20.0 mL de  $\text{NaC}_5\text{H}_3\text{O}_3$  0.22 M y diluyendo a un volumen total de 125 mL; (c) una disolución preparada agregando 50.0 mL de disolución de NaOH 1.65 M a 0.500 L de  $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$  0.0850 M.
- 17.64** Cierta sustancia orgánica que se usa como indicador en reacciones ácido-base existe en disolución acuosa en concentraciones iguales de la forma ácida, HB, y la forma básica,  $\text{B}^-$ , a un pH de 7.80. ¿Cuál es el  $\text{p}K_a$  de la forma ácida de este indicador, HB?
- 17.65** El indicador ácido-base verde de bromocresol es un ácido débil. Las formas ácida amarilla y básica azul del indicador están presentes en concentraciones iguales en una disolución cuando el pH es de 4.68. ¿Cuál es el  $\text{p}K_a$  del verde de bromocresol?
- 17.66** Se mezclan cantidades iguales de disoluciones 0.010 M de un ácido HA y una base B. El pH de la disolución resultante es de 9.2. (a) Escriba la ecuación de equilibrio y la expresión de la constante de equilibrio de la reacción entre HA y B. (b) Si la  $K_a$  de HA es de  $8.0 \times 10^{-5}$ , ¿cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción entre HA y B? (c) ¿Cuál es el valor de la  $K_b$  de B?
- 17.67** Se preparan dos amortiguadores agregando igual número de moles de ácido fórmico ( $\text{HCHO}_2$ ) y formiato de sodio ( $\text{NaCHO}_2$ ) en agua suficiente para tener 1.00 L de disolución. El amortiguador A se prepara con 1.00 mol de ácido fórmico y de formiato de sodio. El amortiguador B se prepara con 0.010 mol de cada sustancia. (a) Calcule el pH de cada amortiguador y explique por qué son iguales. (b) ¿Cuál de los amortiguadores tendrá mayor capacidad amortiguadora? Explique su respuesta. (c) Calcule el cambio de pH de cada amortiguador al agregar 1.0 mL de HCl 1.00 M. (d) Calcule el cambio de pH de cada amortiguador al agregar 10 mL de HCl 1.00 M. (e) Analice sus respuestas a los incisos (c) y (d) a la luz de su respuesta al inciso (b).
- 17.68** Suponga que necesita preparar un amortiguador de pH 8.6. Con ayuda del apéndice D, seleccione al menos dos pares ácido-base que serían idóneos. Describa la composición de los amortiguadores.
- 17.69** Un bioquímico necesita 750 mL de amortiguador de ácido acético y acetato de sodio de pH 4.50, y dispone de acetato de sodio sólido ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) y ácido acético glacial ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ). El ácido acético glacial es  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  al 99% en masa y tiene una densidad de 1.05 g/mL. Si el amortiguador debe ser 0.20 M respecto a  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , ¿cuántos gramos de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y cuántos mililitros de ácido acético glacial se deben usar?
- 17.70** Una muestra de 0.2140 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 25.0 mL de agua y se tituló con NaOH 0.0950 M. El ácido necesitó 27.4 mL de base para alcanzar el punto de equivalencia. (a) ¿Cuál es la masa molar del ácido? (b) Después de agregar 15.0 mL de base en la titulación, el pH resultó ser de 6.50. ¿Cuál es la  $K_a$  del ácido desconocido?
- 17.71** Demuestre que el pH en el punto medio de una titulación de un ácido débil con una base fuerte (donde el volumen de base agregada es la mitad del que se necesita para alcanzar el punto de equivalencia) es igual al  $\text{p}K_a$  del ácido.
- 17.72** El hidrogenofталato de potasio, que se suele abreviar como KHF, se puede obtener en estado de alta pureza y se emplea para determinar la concentración de disoluciones de bases fuertes. Las bases fuertes reaccionan con el ion hidrogenofталato como sigue:
- $$\text{HF}-(ac) + \text{OH}-(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{F}_2-(ac)$$
- La masa molar del KHF es de 204.2 g/mol y la  $K_a$  del ion  $\text{HF}^-$  es de  $3.1 \times 10^{-6}$ . (a) Si un experimento de titulación parte de 0.4885 de KHF y tiene un volumen final de alrededor de 100 mL, ¿cuál de los indicadores de la figura 16.7 sería el más idóneo? (b) Si se necesitaron 38.55 mL de disolución NaOH para que la titulación alcanzase el punto de equivalencia, ¿cuál es la concentración de la disolución de NaOH?
- 17.73** Si se titulan 40.00 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.100 M con HCl 0.100 M, calcule (a) el pH al comenzar la titulación; (b) el volumen de HCl necesario para alcanzar el primer punto de equivalencia y la especie predominante presente en este punto; (c) el volumen de HCl necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia y la especie predominante presente en este punto; (d) el pH en el segundo punto de equivalencia.
- 17.74** Se combinó un ácido débil hipotético, HA, con NaOH en la proporción siguiente: 0.20 mol de HA, 0.080 mol de NaOH. La mezcla se diluyó a un volumen total de 1.0 L y se midió el pH. (a) Si pH = 4.80, ¿cuál es el  $\text{p}K_a$  del ácido? (b) ¿Cuántos moles más de NaOH se deben agregar a la disolución para aumentar el pH a 5.00?
- [17.75]** ¿Cuál es el pH de una disolución preparada mezclando 0.30 mol de NaOH, 0.25 mol de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y 0.20 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  con agua y diluyendo a 1.00 L?
- 17.76** Se tienen disoluciones 1.0 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y NaOH. Describa cómo prepararías con estos reactivos una disolución amortiguada de pH 7.20 con la máxima capacidad amortiguadora posible. Describa la composición del amortiguador.
- [17.77]** Suponga que desea llevar a cabo un experimento fisiológico que requiere un amortiguador de pH 6.5. Resulta que el organismo con el que usted trabaja no es sensible al ácido débil  $\text{H}_2\text{X}$  ( $K_{a1} = 2 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-7}$ ) ni a sus sales de sodio. Usted dispone de una disolución 1.0 M de este ácido y de una disolución 1.0 M de NaOH. ¿Qué cantidad de la disolución de NaOH se debe agregar a 1.0 L del ácido para obtener un amortiguador de pH 6.50? (No tome en cuenta los cambios de volumen.)
- [17.78]** ¿Cuántos microlitros de disolución 1.000 M de NaOH se deben agregar a 25.00 mL de disolución 0.1000 M de ácido láctico ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) para obtener un amortiguador con pH = 3.75?
- 17.79** Con respecto a cada par de compuestos, use valores de  $K_{ps}$  para establecer cuál tiene la mayor solubilidad molar: (a) CdS o CuS; (b)  $\text{PbCO}_3$  o  $\text{BaCrO}_4$ ; (c)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  o  $\text{NiCO}_3$ ; (d) AgI o  $\text{AgSO}_4$ .
- 17.80** Una disolución saturada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en agua tiene un pH de 10.38. Estime la  $K_{ps}$  de este compuesto.
- 17.81** ¿Qué concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  permanece en disolución después de precipitar  $\text{CaF}_2$  de una disolución 0.20 M de  $\text{F}^-$  a  $25^\circ\text{C}$ ?
- 17.82** La constante del producto de solubilidad del permanganato de bario,  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ , es de  $2.5 \times 10^{-10}$ . Suponga que se tiene  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  sólido en equilibrio con una disolución de  $\text{KMnO}_4$ . ¿Qué concentración de  $\text{KMnO}_4$  se requiere para establecer una concentración de  $2.0 \times 10^{-8}$  M de ion  $\text{Ba}^{2+}$  en disolución?
- 17.83** Calcule la razón de  $[\text{Ca}^{2+}]$  respecto a  $[\text{Fe}^{2+}]$  en un lago en el que el agua está en equilibrio con depósitos de  $\text{CaCO}_3$  y de  $\text{FeCO}_3$ , suponiendo que el agua es ligeramente básica y que, por tanto, se puede pasar por alto la hidrólisis del ion carbonato.
- [17.84]** Los productos de solubilidad del  $\text{PbSO}_4$  y del  $\text{SrSO}_4$  son de  $6.3 \times 10^{-7}$  y  $3.2 \times 10^{-7}$ , respectivamente. ¿Cuáles son los valores de  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{Pb}^{2+}]$  y  $[\text{Sr}^{2+}]$  en una disolución en equilibrio con ambas sustancias?

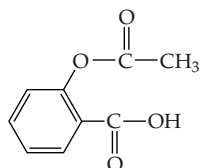
- [17.85] ¿Qué pH debe tener una disolución amortiguadora para dar una concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  de  $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  en equilibrio con oxalato de magnesio sólido?
- [17.86] El valor de la  $K_{ps}$  del  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$  es de  $2.1 \times 10^{-20}$ . El ion  $\text{AsO}_4^{3-}$  proviene del ácido débil  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ( $pK_{a1} = 2.22$ ;  $pK_{a2} = 6.98$ ;  $pK_{a3} = 11.50$ ). Cuando se le pidió calcular la solubilidad molar del  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$  en agua, una estudian-

te usó la expresión de la  $K_{ps}$  y supuso que  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.5[\text{AsO}_4^{3-}]$ . ¿Por qué fue eso un error?

- [17.87] El producto de solubilidad del  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  es de  $3.0 \times 10^{-16}$ . La constante de formación del complejo hidroxido,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , es de  $4.6 \times 10^{17}$ . ¿Qué concentración de  $\text{OH}^-$  se requiere para disolver 0.015 mol de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en un litro de disolución?

### Ejercicios integradores

- 17.88 (a) Escriba la ecuación iónica neta de la reacción que se lleva a cabo cuando se mezcla una disolución de ácido clorhídrico (HCl) con una disolución de formiato de sodio ( $\text{NaCHO}_2$ ). (b) Calcule la constante de equilibrio de esta reacción. (c) Calcule las concentraciones al equilibrio de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CHO}_2^-$  y  $\text{HCHO}_2$  cuando se mezclan 50.0 mL de HCl 0.15 M con 50.0 mL de  $\text{NaCHO}_2$  0.15 M.
- 17.89 (a) Una muestra de 0.1044 g de un ácido monoprótico desconocido consume 22.10 mL de NaOH 0.0500 M para alcanzar el punto de equivalencia. ¿Cuál es el peso molecular del ácido desconocido? (b) Durante la titulación del ácido, el pH de la disolución después de agregar 11.05 mL de la base es de 4.89. ¿Cuál es la  $K_a$  del ácido? (c) Con ayuda del apéndice D, sugiera la identidad del ácido. ¿Coinciden el peso molecular y el valor de la  $K_a$  con su elección?
- 17.90 Una muestra de 7.5 L de  $\text{NH}_3$  gaseoso a 22°C se burbujea en 0.50 L de disolución de HCl 0.40 M. Suponiendo que todo el  $\text{NH}_3$  se disuelve y que el volumen de la disolución se conserva en 0.50 L, calcule el pH de la disolución resultante.
- 17.91 La fórmula estructural de la aspirina es la siguiente:



A la temperatura corporal (37°C), la  $K_a$  de la aspirina es igual a  $3 \times 10^{-5}$ . Si se disuelven dos tabletas de aspirina, cada una con una masa de 325 mg, en un estómago lleno cuyo volumen es de 1 L y cuyo pH es de 2, ¿qué porcentaje de la aspirina está en forma de moléculas neutras?

- 17.92 ¿Cuál es el pH a 25°C de agua saturada con  $\text{CO}_2$  a una presión parcial de 1.10 atm? La constante de la ley de Henry del  $\text{CO}_2$  a 25°C es de  $3.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L-atm}$ . El  $\text{CO}_2$  es un óxido ácido que reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
- 17.93 La presión osmótica de una disolución saturada de sulfato de estroncio a 25°C es de 21 torr. ¿Cuál es el producto de solubilidad de esta sal a 25°C?
- 17.94 Una concentración de 0.01 a 0.10 partes por millón (en masa) de  $\text{Ag}^+$  es un eficaz desinfectante de albercas. Sin embargo, si la concentración sobrepasa estos límites, el  $\text{Ag}^+$  puede provocar efectos adversos para la salud. Una forma de mantener una concentración apropiada de  $\text{Ag}^+$  consiste en agregar una sal poco soluble a la alberca. Con base en los valores de  $K_{ps}$  del apéndice D, calcule la concentración de equilibrio con (a)  $\text{AgCl}$ ; (b)  $\text{AgBr}$ ; (c)  $\text{AgI}$ .
- [17.95] En muchos lugares se aplica la fluoruración del agua potable para contribuir a prevenir la caries dental. Típicamente, la concentración de ion  $\text{F}^-$  se ajusta a alrededor de 1000 ppb. Algunos abastos de agua también son "duros", es decir, contienen ciertos cationes como el  $\text{Ca}^{2+}$  que interfieren la acción del jabón. Considere un caso en el que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  es de 8000 ppb. ¿Se formaría un precipitado de  $\text{CaF}_2$  en estas condiciones? (Haga las aproximaciones necesarias.)



### Ejercicios con el CD-ROM

- 17.96 El vídeo **Efecto del ion común (Common-Ion Effect, eCapítulo 17.1)** muestra la disminución de la solubilidad de una sal de yoduro por adición de yoduro de sodio. (a) ¿Cómo esperaría usted que influyese la adición de un ácido fuerte en la solubilidad de la sal? (b) ¿Cómo esperaría usted que influyese en ella la adición de una base fuerte? Explique su razonamiento en ambos casos.
- 17.97 (a) Con base en los datos presentados en la actividad "Cálculo del pH mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch" (Calculating pH Using the Henderson-Hasselbalch Equation, eCapítulo 17.2), determine el  $pK_a$  del ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ). (b) Usando el  $pK_a$  determinado en el inciso (a), calcule el pH de una disolución acuosa 0.0015 M de ácido benzoico. (c) ¿Cambiará el pH de la disolución del inciso (b) si se diluye con agua al doble de su volumen original? Explique su respuesta. (d) ¿Cambia el pH de un amortiguador cuando se diluye con agua al doble de su volumen original? De no ser así, explique por qué.
- 17.98 En el ejercicio 17.15 se calculó el pH de un amortiguador preparado agregando 20.0 g de ácido acético y otro tanto de acetato de sodio a suficiente agua para tener 2.00 L de disolución. (a) Use la simulación **Cálculo del pH me-**

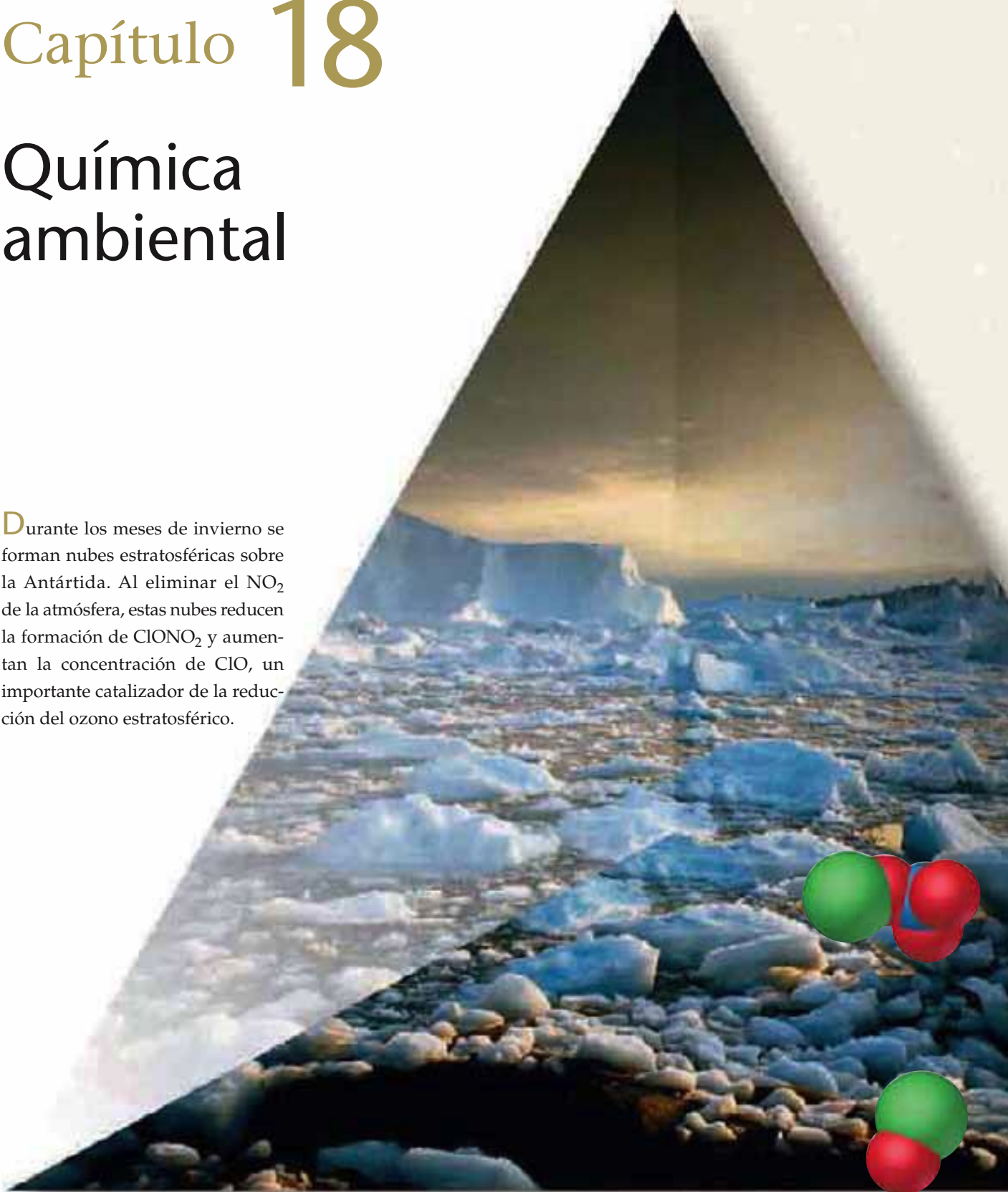
**dante la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Calculating pH Using the Henderson-Hasselbalch Equation, eCapítulo 17.2)** para preparar este amortiguador y verifique su respuesta del ejercicio 17.15. (b) Describa el significado del término *capacidad amortiguadora*. (c) ¿A qué sustancia, un ácido fuerte o una base fuerte, podría agregarse mayor cantidad al amortiguador ya citado sin provocar un cambio drástico de pH?

- 17.99 La animación **Disolución de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  con ácido (Dissolution of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  by Acid, eCapítulo 17.5)** muestra cómo se puede hacer más soluble en agua el sólido relativamente insoluble,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , por adición de ácido. (a) Escriba la ecuación iónica neta del proceso por el que el hidróxido de magnesio se disuelve en agua pura. (b) Escriba la ecuación iónica neta de la combinación de dos iones hidronio con dos iones hidróxido. (c) Demuestre que la suma de las ecuaciones iónicas netas de los incisos (a) y (b) da la ecuación iónica neta global que se muestra en la animación. (d) Calcule la constante de equilibrio del proceso representado por la ecuación iónica neta global (esto es, la disolución de hidróxido de magnesio en ácido acuoso). (e) Determine la solubilidad del hidroxilo de magnesio en HCl 0.010 M.

# Capítulo 18

## Química ambiental

Durante los meses de invierno se forman nubes estratosféricas sobre la Antártida. Al eliminar el  $\text{NO}_2$  de la atmósfera, estas nubes reducen la formación de  $\text{ClONO}_2$  y aumentan la concentración de  $\text{ClO}$ , un importante catalizador de la reducción del ozono estratosférico.



- 18.1 La atmósfera de la Tierra
- 18.2 Las regiones exteriores de la atmósfera
- 18.3 El ozono de la atmósfera superior
- 18.4 Química de la troposfera
- 18.5 El océano terrestre
- 18.6 Agua dulce
- 18.7 Química verde

**EN 1992, REPRESENTANTES** de 172 países se reunieron en Río de Janeiro, Brasil, para asistir a la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, reunión que se conoce como la Cumbre de la Tierra. Cinco años más tarde, en diciembre de 1997, representantes de 130 naciones se reunieron en Kyoto, Japón, para analizar las repercusiones de las actividades humanas en el calentamiento global. De esa reunión provino una iniciativa de trabajar con miras a un tratado global que, entre otras cosas, dictaría las medidas que deben tomarse para reducir las emisiones de gases que provocan calentamiento global. En julio de 2001, en Bonn, Alemania, 178 naciones firmaron un tratado basado en los llamados Protocolos de Kyoto.\* Estos esfuerzos encaminados a atender cuestiones ambientales desde una perspectiva internacional indican que muchos de los problemas ambientales más urgentes son de naturaleza global.

El crecimiento económico de los países, tanto desarrollados como en vías de desarrollo, depende en grado crítico de los procesos químicos. Estos fluctúan desde el tratamiento de abastos de agua hasta procesos industriales, muchos de los cuales generan productos o subproductos dañinos para el ambiente. Ahora nos hallamos en situación de poder aplicar los principios que hemos aprendido en los capítulos anteriores a la comprensión de estos procesos. En este capítulo consideraremos algunos aspectos de la química de nuestro medio, enfocando nuestra atención en la *atmósfera* de la Tierra y en su ambiente acuoso, conocido como *hidrosfera*.

Tanto la atmósfera como la hidrosfera de nuestro planeta hacen posible la vida como la conocemos. Por consiguiente, el manejo del ambiente de manera que se conserve y se mejore la calidad de vida, es una de las preocupaciones más importantes de nuestros tiempos. Nuestras decisiones cotidianas como consumidores reflejan las de los dirigentes que acuden a Bonn

y a reuniones internacionales semejantes: debemos sopesar los costos contra los beneficios de nuestras acciones. Desafortunadamente, las repercusiones ambientales de nuestras decisiones suelen ser muy sutiles y no se manifiestan de inmediato.

### ► Lo que veremos ◀

- En este capítulo presentaremos la naturaleza de la atmósfera y de la hidrosfera terrestres, e indicaremos algunas de las formas en que las actividades humanas han alterado estos vitales componentes de nuestro ambiente.
- Estudiaremos los perfiles de temperatura y presión de la atmósfera terrestre, así como su composición química.

- Las regiones superiores de la atmósfera, donde la presión es muy baja, absorben gran parte de la radiación de alta energía proveniente del Sol mediante reacciones de *fotoionización* y *fotodisociación*. Al eliminar por filtración la radiación de alta energía, estos procesos hacen posible la existencia de la vida en la Tierra tal como la conocemos.
- El ozono de la *estratosfera* también actúa como un filtro de la luz ultravioleta de alta energía. Las actividades humanas han reducido la capa de ozono al introducir en la estratosfera sustancias químicas que trastornan el ciclo natural de formación y descomposición de ozono. Destacan entre ellas los *clorofluorocarbonos* (CFC).
- La región más baja de la atmósfera, la *troposfera*, es la región donde vivimos. Muchos componentes secundarios de la troposfera influyen en la calidad del aire y en la acidez de la precipitación pluvial. La concentración de estos componentes secundarios, incluso de aquellos que originan *lluvia ácida* y *smog fotoquímico*, ha aumentado por efecto de las actividades humanas.
- El dióxido de carbono es un componente menor de la atmósfera particularmente importante porque actúa como gas “de invernadero”, es decir, provoca un calentamiento de la atmósfera terrestre. Se piensa que la quema de combustibles fósiles (hulla, petróleo y gas natural) duplicará para el año 2050 la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> con respecto al nivel preindustrial. Se espera que esta duplicación provocará un calentamiento importante de la atmósfera, con los cambios climáticos consiguientes.
- Casi toda el agua de la Tierra se halla en los océanos. La obtención de agua dulce del agua de mar para consumo humano, procesos industriales y uso agrícola consume mucha energía. Contamos con fuentes de agua dulce para satisfacer la mayor parte de nuestras necesidades, pero estas fuentes suelen requerir tratamientos para hacerlas aprovechables.
- La *química verde* es una iniciativa internacional que se propone hacer compatibles todos los productos, procesos y reacciones químicas industriales con una sociedad y un medio sostenibles. Examinaremos algunas reacciones y procesos que son favorables para los objetivos de la química verde.

\* Estados Unidos, casi el único entre todos los países que se negó a firmar el tratado.

## 18.1 La atmósfera de la Tierra

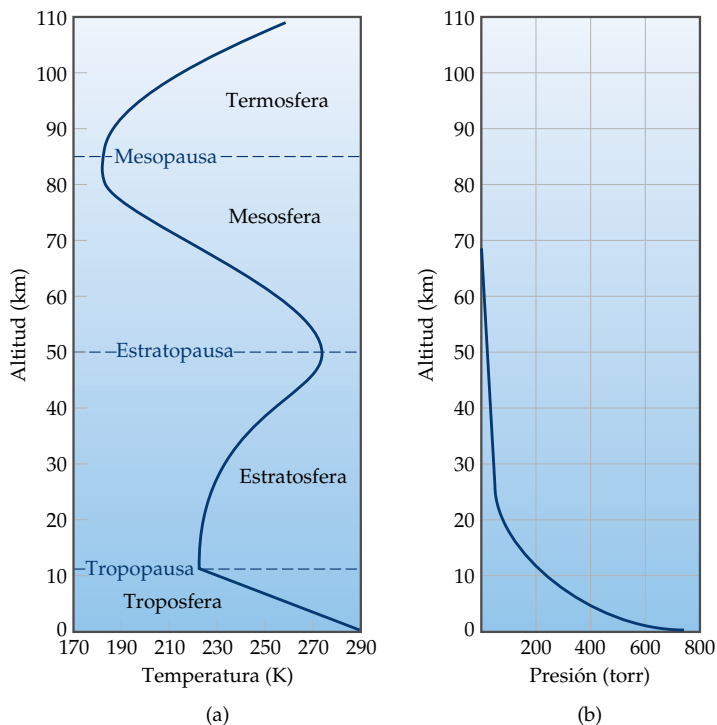
Puesto que ninguno de nosotros hemos estado muy lejos de la superficie terrestre, tendemos a dar por sentadas las múltiples formas en que la atmósfera determina el ambiente en el que vivimos. En esta sección examinaremos algunas de las características importantes de la atmósfera de nuestro planeta.

La temperatura de la atmósfera varía de manera compleja en función de la altitud, como se muestra en la figura 18.1(a) ▼. La atmósfera se divide en cuatro regiones sobre la base de este perfil de temperaturas. Inmediatamente encima de la superficie, en la **troposfera**, la temperatura disminuye normalmente al aumentar la altitud, y alcanza un mínimo de alrededor de 215 K aproximadamente a los 12 km. Casi todos nosotros pasamos toda la vida en la troposfera. El rugido del viento y las brisas suaves, la lluvia, los cielos soleados —todo lo que normalmente consideramos como el “tiempo” meteorológico— tiene lugar en esta región. Típicamente, los aviones comerciales vuelan a alrededor de 10 km (33,000 ft) sobre la superficie terrestre, a una altitud cercana al límite superior de la troposfera, en lo que se conoce como *tropopausa*.

Por encima de la tropopausa la temperatura aumenta con la altitud, y alcanza un máximo de 275 K aproximadamente a los 50 km. Esta región se denomina **estratosfera**. Más allá de la estratosfera se encuentran la *mesosfera* y la *termosfera*. Obsérvese en la figura 18.1 que los extremos de temperatura que constituyen las fronteras de cada región se denotan mediante el sufijo *-pausa*. Estas fronteras son importantes porque el proceso de mezclado de los gases a través de ellas es relativamente lento. Por ejemplo, los gases contaminantes que se generan en la troposfera alcanzan la estratosfera con gran lentitud.

A diferencia de los cambios de temperatura que tienen lugar en la atmósfera, la presión atmosférica disminuye con regularidad al aumentar la altitud, como se muestra en la figura 18.1(b). La presión atmosférica decae con mucho mayor rapidez a bajas alturas que a las más elevadas, debido a la compresibilidad de la atmósfera. Así, por ejemplo, la presión disminuye de un valor medio de 760 torr (101 kPa) al nivel

► **Figura 18.1** (a) Variaciones de temperatura de la atmósfera a altitudes de menos de 110 km. (b) Variaciones de la presión atmosférica con la altitud. A 80 km la presión es de aproximadamente 0.01 torr.



del mar a  $2.3 \times 10^{-3}$  torr ( $3.1 \times 10^{-4}$  kPa) a 100 km, y a sólo  $1.0 \times 10^{-6}$  torr ( $1.3 \times 10^{-7}$  kPa) a 200 km. En conjunto, la troposfera y la estratosfera contienen 99.9% de la masa de la atmósfera, 75% de la cual está en la troposfera.

### Composición de la atmósfera

La atmósfera es un sistema sumamente complejo. Su temperatura y presión fluctúan con la altitud entre límites muy amplios, como ya hemos visto. La atmósfera es bombardeada por la radiación y las partículas de alto contenido de energía provenientes del Sol. Esta barrera de energía tiene efectos químicos profundos, en especial en las zonas más externas de la atmósfera (Figura 18.2 ►). Además, y debido al campo gravitatorio de la Tierra, los átomos y moléculas más ligeros tienden a elevarse hasta la parte superior. Como resultado de todos estos factores, la composición de la atmósfera no es uniforme.

La tabla 18.1 ▼ muestra la composición, en fracciones molares, del aire seco cerca del nivel del mar. Aunque están presentes trazas de muchas sustancias, el  $N_2$  y el  $O_2$  constituyen alrededor de 99% de la totalidad de la atmósfera. Los gases nobles y el  $CO_2$  integran la mayor parte del resto.

Cuando se habla de trazas de componentes de sustancias, es común el uso de *partes por millón* (ppm) como unidad de concentración. Aplicado a sustancias en disolución acuosa, el concepto de partes por millón se refiere a los gramos de sustancia por millón de gramos de disolución. ∞ (Sección 13.2) Cuando se trata de gases, en cambio, una parte por millón se refiere a una parte en volumen en 1 millón de unidades de volumen de la totalidad. Puesto que el volumen ( $V$ ) es proporcional a la cantidad ( $n$ ) de gas según la ecuación del gas ideal ( $PV = nRT$ ), la fracción en volumen y la fracción molar son iguales. Por tanto, 1 ppm de un componente traza en la atmósfera representa 1 mol de ese componente en 1 millón de moles del gas en su totalidad, es decir, la concentración en ppm equivale a la fracción molar multiplicada por  $10^6$ . La tabla 18.1 indica la fracción molar de  $CO_2$  en la atmósfera como 0.000375. Su concentración en ppm es de  $0.000375 \times 10^6 = 375$  ppm.

Antes de considerar los procesos químicos que se llevan a cabo en la atmósfera, conviene repasar algunas de las propiedades químicas importantes de los dos componentes principales de la atmósfera:  $N_2$  y  $O_2$ . Recuérdese que la molécula de  $N_2$  posee un triple enlace entre los átomos de nitrógeno. ∞ (Sección 8.3) A este muy fuerte enlace se debe en gran medida la muy escasa reactividad del  $N_2$ , que reacciona sólo en condiciones extremas. La energía de enlace del  $O_2$  (495 kJ/mol) es mucho menor que la del  $N_2$  (941 kJ), por lo que el  $O_2$  es mucho más reactivo que el  $N_2$ . El oxígeno reacciona con muchas sustancias para formar óxidos. Los óxidos de los no metales, por ejemplo el  $SO_2$ , forman normalmente soluciones ácidas cuando se disuelven en agua. Los óxidos de los metales activos, como el  $CaO$ , por ejemplo, forman soluciones básicas al disolverse en agua. ∞ (Sección 7.6)



▲ **Figura 18.2** Aurora boreal (luces del norte). Este espectáculo luminoso de los cielos septentrionales es producto de las colisiones de electrones y protones de alta velocidad provenientes del Sol con moléculas de aire. El campo magnético de la Tierra canaliza las partículas con carga hacia las regiones polares.

**TABLA 18.1** Composición del aire seco cerca del nivel del mar

Componente*	Contenido (fracción molar)	Masa molar
Nitrógeno	0.78084	28.013
Oxígeno	0.20948	31.998
Argón	0.00934	39.948
Dióxido de carbono	0.000375	44.0099
Neón	0.00001818	20.183
Helio	0.00000524	4.003
Metano	0.000002	16.043
Criptón	0.00000114	83.80
Hidrógeno	0.0000005	2.0159
Óxido nitroso	0.0000005	44.0128
Xenón	0.000000087	131.30

\* El ozono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, amoníaco y monóxido de carbono están presentes como gases traza en cantidades variables.



**EJERCICIO TIPO 18.1**

¿Cuál es la concentración (en partes por millón) de vapor de agua en una muestra de aire si la presión parcial del agua es de 0.80 torr y la presión total del aire es de 735 torr?

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Se da la presión parcial de vapor de agua y la presión total de una muestra de aire. Recuérdese que la presión parcial de un componente determinado de una muestra de gases está dado por el producto de su fracción molar por la presión total de la mezcla.  $\infty$  (Sección 10.6)

**Resolución:** Despejando la fracción molar de vapor de agua en la mezcla,  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ , se obtiene

La concentración en ppm es la fracción molar multiplicada por  $10^6$ .

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}}P_t$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_t} = \frac{0.80 \text{ torr}}{735 \text{ torr}} = 0.0011$$

$$0.0011 \times 10^6 = 1100 \text{ ppm}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La concentración de CO en una muestra de aire resulta ser de 4.3 ppm. ¿Cuál es la presión parcial del CO si la presión total del aire es de 695 torr?

**Respuesta:**  $3.0 \times 10^{-3}$  torr

## 18.2 Las regiones exteriores de la atmósfera

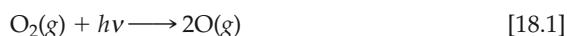
Aunque la zona más externa de la atmósfera, más allá de la estratosfera, contiene sólo una pequeña fracción de la masa atmosférica, forma la protección externa contra la lluvia de radiación y partículas de alta energía que continuamente bombardea la Tierra. Al ocurrir esto, las moléculas y átomos de las capas más altas de la atmósfera sufren cambios químicos.

### Fotodisociación

El Sol emite energía radiante de una extensa variedad de longitudes de onda. Las radiaciones de mayor energía y longitudes de onda más cortas de la región ultravioleta del espectro tienen suficiente energía para provocar cambios químicos. Recuérdese que se puede visualizar la radiación electromagnética como una corriente de fotones.  $\infty$  (Sección 6.2) La energía de cada fotón está dada por la relación  $E = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación. Para que se lleve a cabo un cambio químico cuando la radiación incide en la atmósfera terrestre se deben satisfacer dos condiciones. Primero, debe haber fotones con la energía suficiente para llevar a cabo el proceso químico en cuestión. Segundo, las moléculas deben absorber estos fotones. Cuando se satisfacen ambos requisitos, la energía de los fotones se convierte en alguna otra forma de energía dentro de la molécula.

La ruptura de un enlace químico debida a la absorción de un fotón por una molécula se llama **fotodisociación**. La fotodisociación no forma iones. La ruptura del enlace deja la mitad de los electrones de enlace en cada uno de los dos átomos y se forman dos partículas neutras.

Uno de los procesos más importantes que ocurren en las capas altas de la atmósfera, a una altitud de más de 120 km, es la fotodisociación de la molécula de oxígeno:



La energía mínima necesaria para provocar este cambio está determinada por la energía de disociación del  $\text{O}_2$  (495 kJ/mol). En el EJERCICIO TIPO 18.2 se calcula la longitud de onda más larga de un fotón con la energía suficiente para disociar la molécula de  $\text{O}_2$ .

**EJERCICIO TIPO 18.2**

¿Cuál es la longitud de onda máxima (en nanómetros) que tiene suficiente energía por fotón para disociar la molécula de O<sub>2</sub>?

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Se pide determinar la longitud de onda de un fotón que tiene justamente la energía suficiente para romper el enlace O—O del O<sub>2</sub>. Primero se debe calcular la energía necesaria para romper el enlace O—O de una molécula, para luego hallar la longitud de onda de un fotón con esta energía.

**Resolución:** La energía de disociación del O<sub>2</sub> es de 495 kJ/mol. Con base en este valor se calcula la cantidad de energía necesaria para romper el enlace de una sola molécula de O<sub>2</sub>:

$$\left(495 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}\right) = 8.22 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Después se emplea la relación de Planck,  $E = h\nu$ , para calcular la frecuencia,  $\nu$ , de un fotón que tiene esta cantidad de energía.

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} = 1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Por último, se calcula la longitud de onda de la luz con base en la relación entre la frecuencia y la longitud de onda de la luz (Sección 6.1):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.24 \times 10^{15} / \text{s}}\right) \left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 242 \text{ nm}$$

Así pues, la luz ultravioleta de longitud de onda de 242 nm tiene la energía suficiente por fotón para fotodisociar una molécula de O<sub>2</sub>. Dado que la energía de un fotón aumenta conforme su longitud de onda *disminuye*, cualquier fotón de longitud de onda *más corta* que 242 nm tendrá la energía suficiente para disociar el O<sub>2</sub>.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

La energía de enlace del N<sub>2</sub> es de 941 kJ/mol (Tabla 8.4). ¿Cuál es la longitud de onda más larga de un fotón con la energía suficiente para disociar el N<sub>2</sub>?

**Respuesta:** 127 nm

Por suerte para nosotros, el O<sub>2</sub> absorbe gran parte de la radiación de longitud de onda corta y alta energía del espectro solar antes de que alcance las regiones bajas de la atmósfera. Al hacerlo, se forma oxígeno atómico, O. A altitudes mayores la disociación del O<sub>2</sub> es muy extensa. A 400 km, por ejemplo, sólo el 1% del oxígeno está en forma de O<sub>2</sub>; 99% restante es oxígeno atómico. A 130 km, el O<sub>2</sub> y el O están prácticamente en la misma proporción. Por debajo de 130 km, el O<sub>2</sub> es más abundante que el O.

La energía de disociación del N<sub>2</sub> es muy grande (Tabla 8.4). Como se muestra en el EJERCICIO DE APLICACIÓN 18.2, solamente los fotones de longitud de onda muy corta poseen la energía suficiente para disociar el N<sub>2</sub>. Por añadidura, el N<sub>2</sub> no absorbe fácilmente los fotones, aun los que tienen suficiente energía. En consecuencia, se forma muy poco nitrógeno atómico por disociación de N<sub>2</sub> en las capas altas de la atmósfera.

**Fotoionización**

En 1901 Guglielmo Marconi recibió una señal de radio en St. John's, Terranova, que había sido transmitida desde Land's End, Inglaterra, a unos 2900 km de distancia. Como se pensaba que las ondas de radio viajaban en línea recta, se había supuesto que la radiocomunicación a grandes distancias sobre la Tierra era imposible. El éxito del experimento de Marconi sugirió que, de alguna manera, la atmósfera terrestre influye en la propagación de las ondas de radio. Su descubrimiento dio lugar a un estudio intensivo de las capas altas de la atmósfera. Alrededor de 1924 se estableció mediante estudios experimentales la existencia de electrones en la atmósfera superior.

Por cada electrón presente en las capas altas de la atmósfera debe haber un ion correspondiente con carga positiva. Los electrones de esa región de la atmósfera son producto, en su mayoría, de la **fotoionización** de moléculas debida a la radiación solar. Se produce fotoionización cuando una molécula absorbe energía y ésta provoca la pérdida de un electrón. Para que haya fotoionización, por tanto, la molécula debe absorber un fotón, y éste debe tener la energía suficiente para extraer un electrón.

**TABLA 18.2** Procesos de ionización, energías de ionización y longitudes de onda máximas capaces de provocar ionización

Proceso	Energía de ionización (kJ/mol)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
$\text{N}_2 + h\nu \longrightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	1495	80.1
$\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	1205	99.3
$\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{O}^+ + \text{e}^-$	1313	91.2
$\text{NO} + h\nu \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$	890	134.5

En la tabla 18.2 ▲ se muestran algunos de los procesos de ionización más importantes que ocurren en las capas altas de la atmósfera, cerca de los 90 km, junto con las energías de ionización y la  $\lambda_{\text{máx}}$ , que es la longitud de onda máxima de un fotón capaz de provocar ionización. Los fotones con energía suficiente para provocar ionización tienen longitudes de onda que corresponden a la región ultravioleta de alta energía. Estas longitudes de onda se eliminan totalmente por filtración de la radiación que llega a la Tierra, pues las absorbe la atmósfera superior.

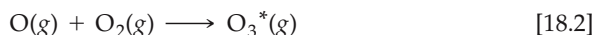


Ejercicios con el CD-ROM  
Ozono estratosférico  
(Stratospheric Ozone)

### 18.3 El ozono de la atmósfera superior

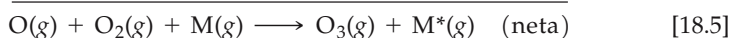
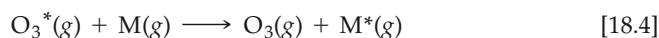
En contraste con el  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{O}$ , que absorben fotones de longitud de onda menor que 240 nm, el ozono es el absorbente fundamental de los fotones con longitud de onda de 240 a 310 nm. Examinemos ahora la formación de ozono en las capas altas de la atmósfera y cómo absorbe fotones.

En altitudes menores de 90 km, la mayor parte de la radiación ultravioleta es capaz de provocar fotoionización que ya ha sido absorbida. No obstante, la radiación capaz de disociar la molécula de  $\text{O}_2$  es lo suficientemente intensa como para que la fotodisociación del  $\text{O}_2$  (Ecuación 18.1) siga siendo importante hasta una altitud de 30 km. En la región entre 30 y 90 km, la concentración de  $\text{O}_2$  es mucho mayor que la de oxígeno atómico. Por consiguiente, los átomos de  $\text{O}$  que se forman en esta región chocan frecuentemente con moléculas de  $\text{O}_2$ , y el resultado es la formación de ozono,  $\text{O}_3$



El asterisco arriba del  $\text{O}_3$  denota que la molécula de ozono contiene un exceso de energía. La reacción del  $\text{O}$  con el  $\text{O}_2$  para formar  $\text{O}_3^*$  libera 105 kJ/mol. Es necesario que la molécula de  $\text{O}_3^*$  transfiera esta energía en un lapso muy breve, pues de lo contrario se descompondrá nuevamente en  $\text{O}_2$  y  $\text{O}$ , por un proceso que es el inverso del que forma  $\text{O}_3^*$ .

Una molécula de  $\text{O}_3^*$  rica en energía puede liberar el excedente de energía chocando con otro átomo o molécula y transfiriéndole parte de esa energía. Sea  $\text{M}$  el átomo o molécula con el que el  $\text{O}_3^*$  choca. (Por lo regular  $\text{M}$  es  $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2$ , porque éstas son las moléculas más abundantes.) La formación de  $\text{O}_3^*$  y la transferencia del exceso de energía a  $\text{M}$  se resumen en las ecuaciones siguientes:

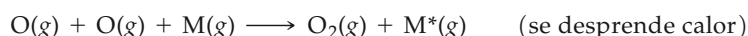
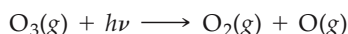
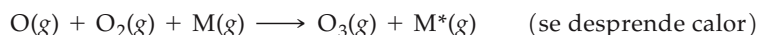
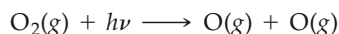


De acuerdo con las ecuaciones 18.3 y 18.4 la velocidad de formación de  $\text{O}_3$  depende de dos factores que varían en sentidos opuestos al aumentar la altitud. Primero, la formación de  $\text{O}_3^*$ , según la ecuación 18.3, depende de la presencia de átomos de  $\text{O}$ . A altitudes bajas ya se ha absorbido la mayor parte de la radiación con energía suficiente para disociar  $\text{O}_2$ ; por tanto, se favorece la formación de  $\text{O}$  a altitudes mayores. Segundo, ambas ecuaciones, 18.3 y 18.4, dependen de las colisiones moleculares. Sin embargo, la concentración de moléculas es más grande a altitudes bajas, por lo que la frecuencia de las colisiones entre  $\text{O}$  y  $\text{O}_2$  (Ecuación 18.3) y también

entre  $O_3^*$  y M (Ecuación 18.4) es mayor a altitudes bajas. Debido a que estos procesos varían con la altitud en sentidos opuestos, la máxima velocidad de formación de  $O_3$  se da en una banda a una altitud de alrededor de 50 km, cerca de la estratopausa [Figura 18.1(a)]. En conjunto, alrededor de 90% del ozono del planeta se encuentra en la estratosfera, entre las altitudes de 10 y 50 km.

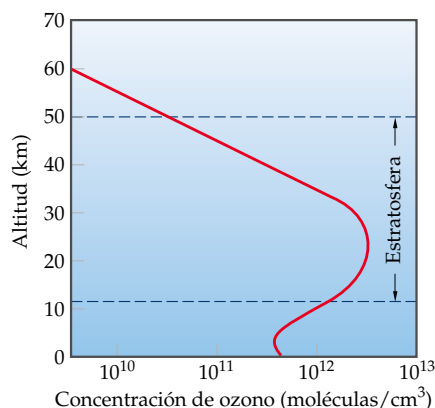
Una vez formada, la molécula de ozono no dura mucho tiempo. El ozono es capaz de absorber radiación solar, que lo descompone en  $O_2$  y O. Dado que este proceso sólo requiere 105 kJ/mol, los fotones de longitud de onda menor que 1140 nm tienen la energía suficiente para fotodisociar el  $O_3$ . Las absorciones más intensas e importantes, no obstante, son de fotones de 200 a 310 nm. De no ser por la capa de ozono de la estratosfera, estos fotones de alta energía penetrarían hasta la superficie terrestre. La vida vegetal y animal como la conocemos no podría sobrevivir en presencia de esta radiación de alta energía. La "capa de ozono" es, por consiguiente, indispensable para nuestro bienestar. Sin embargo, las moléculas que constituyen esta indispensable capa contra la radiación representan sólo una minúscula fracción de los átomos de oxígeno presentes en la estratosfera, porque se destruyen continuamente a medida que se forman.

La fotodescomposición del ozono revierte la reacción que le da origen. Así pues, se tienen un proceso cíclico de formación y descomposición de ozono que se resume como sigue:



Los procesos primero y tercero son fotoquímicos: emplean un fotón solar para poner en marcha una reacción química. Los procesos segundo y cuarto son reacciones químicas exotérmicas. El resultado neto de los cuatro procesos es un ciclo en el que la energía solar radiante se transforma en energía térmica. Al ciclo del ozono en la estratosfera se debe la elevación de temperatura que alcanza su máximo en la estratopausa, como se ilustra en la figura 18.1.

El esquema que se ha descrito de la formación y descomposición de moléculas de ozono explica algunos de los hechos acerca de la capa de ozono, aunque no todos. Se llevan a cabo muchas reacciones químicas en las que participan otras sustancias además del oxígeno. Asimismo, es preciso tener en cuenta los efectos de la turbulencia y de los vientos que mezclan la estratosfera. El cuadro resulta bastante complicado. El resultado conjunto de las reacciones de formación y eliminación de ozono, aunadas a la turbulencia atmosférica y a otros factores, es la generación de un perfil de ozono en las capas altas de la atmósfera como el que se muestra en la figura 18.3 ▼.



◀ **Figura 18.3** Variación de la concentración de ozono en la atmósfera en función de la altitud.

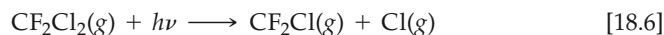


Ejercicios con el CD-ROM  
 Destrucción catalítica del ozono  
 estratosférico; CFC y ozono  
 estratosférico  
 (Catalytic Destruction of  
 Stratospheric Ozone, CFCs and  
 Stratospheric Ozone)

## Reducción de la capa de ozono

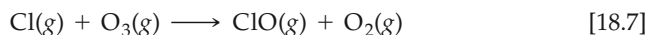
En 1995 el Premio Nobel de Química fue otorgado a F. Sherwood Rowland, Mario Molina y Paul Crutzen por sus estudios del agotamiento del ozono en la estratosfera. En 1970 Crutzen demostró que los óxidos de nitrógeno de origen natural destruyen catalíticamente el ozono. Rowland y Molina reconocieron en 1974 que el cloro de los **clorofluorocarbonos** (CFC) puede consumir la capa de ozono que protege la superficie terrestre contra la radiación ultravioleta nociva. Estas sustancias, principalmente  $\text{CFCl}_3$  (Freón 11<sup>MR</sup>) y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Freón 12<sup>MR</sup>) se han usado extensamente como propelentes en latas de aerosoles, como gases refrigerantes y en acondicionadores de aire, y como agentes espumantes de plásticos. Prácticamente no son reactivas en la atmósfera baja; además, son relativamente insolubles en agua y, por consiguiente, no se eliminan de la atmósfera con la lluvia o por disolución en los océanos. Por desgracia, la falta de reactividad que les confiere utilidad comercial también les permite sobrevivir en la atmósfera y difundirse tarde o temprano en la estratosfera. Se estima que hoy en día hay varios millones de toneladas de clorofluorocarbonos en la atmósfera.

Cuando se difunden en la estratosfera, los CFC quedan expuestos a la radiación de alta energía que provoca fotodisociación. Los enlaces C—Cl son considerablemente más débiles que los enlaces C—F (Tabla 8.4). En consecuencia, se forman fácilmente átomos de cloro libres en presencia de luz de longitud de onda entre 190 y 225 nm, como se muestra en la ecuación siguiente con respecto al Freón 12<sup>MR</sup>:



Los cálculos sugieren que la velocidad de formación de átomos de cloro es máxima a una altitud de alrededor de 30 km.

El cloro atómico reacciona rápidamente con el ozono para formar monóxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ):



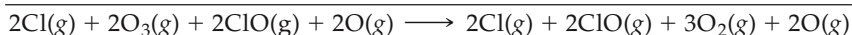
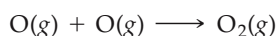
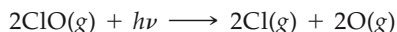
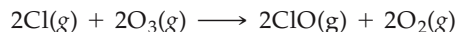
La ecuación 18.7 sigue una ecuación de velocidad de segundo orden con una constante de velocidad muy grande:

$$\text{Velocidad} = k [\text{Cl}][\text{O}_3] \quad k = 7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ a } 298 \text{ K} \quad [18.8]$$

En ciertas condiciones el ClO que se genera en la ecuación 18.7 reacciona de modo que regenera átomos de Cl libres. Una forma en que esto ocurre es por fotodisociación del ClO:



Los átomos de Cl generados en la ecuación 18.9 reaccionan con más  $\text{O}_3$ , de acuerdo con la ecuación 18.7. Estas dos ecuaciones conforman un ciclo de descomposición de  $\text{O}_3$  en  $\text{O}_2$  catalizada por átomos de Cl, como se ve al sumar las ecuaciones como sigue:



Esta ecuación se simplifica eliminando las especies semejantes de cada lado de la ecuación para dar

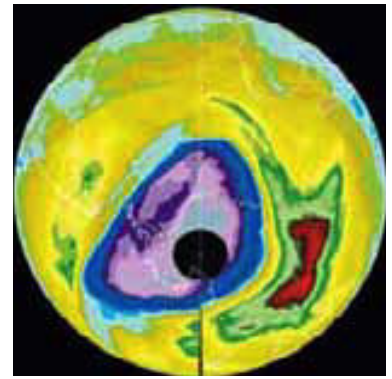


Debido a que la velocidad de la ecuación 18.7 aumenta de forma lineal con [Cl], la velocidad de destrucción del ozono aumenta con la cantidad de átomos de Cl. Por consiguiente, cuanto mayor sea la cantidad de CFC que se difunde en la estratosfera, tanto más rápida será la destrucción de la capa de ozono. La difusión de moléculas de la troposfera en la estratosfera es lenta. No obstante, ya se ha observado un

adelgazamiento de la capa de ozono sobre el Polo Sur, en particular durante los meses de septiembre y octubre (Figura 18.4 ►). Los científicos también han hallado indicios de que el Polo Norte sufre una pérdida de ozono similar, aunque menos pronunciada, a finales del invierno. También hay cada vez más indicios de cierta reducción a latitudes más bajas.

Debido a los problemas ambientales asociados con los CFC, se han tomado medidas para limitar su manufactura y uso. Un paso importante fue la firma del Protocolo de Montreal sobre Sustancias que Agotan la Capa de Ozono en 1987, en el que las naciones participantes acordaron reducir la producción de CFC. Se fijaron límites más estrictos en 1992, cuando representantes de aproximadamente 100 países acordaron prohibir la producción y uso de CFC para 1996. No obstante, y debido a que los CFC son muy poco reactivos y se difunden con tanta lentitud en la estratosfera, los científicos estiman que la destrucción del ozono continuará durante muchos años más.

¿Qué sustancias tomarán el lugar de los CFC? En este momento las principales opciones son los hidrofluorocarbonos, que son compuestos con enlaces C—H en vez de los enlaces C—Cl de los CFC. Uno de estos compuestos, que ya se utiliza, es el  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ , conocido como HFC-134a. El cambio de los CFC a otras opciones como los HFC es costoso. Por ejemplo, el costo de modificar los equipos de acondicionamiento de aire de edificios comerciales en Estados Unidos para hacerlos compatibles con sustitutos de los CFC se estima en alrededor de 2000 millones de dólares. Además, los sustitutos actuales de los CFC son algo menos eficientes como refrigerantes y su uso consume un poco más de energía, lo que también incrementa el costo para el consumidor. Con todo, los científicos y los organismos rectores han llegado a la conclusión de que los costos son necesarios para proteger nuestro ambiente.



▲ **Figura 18.4** Mapa del ozono total presente en el hemisferio sur, tomado el 16 de septiembre de 2000 desde un satélite en órbita. Los distintos colores representan diferentes concentraciones de ozono. El área central, que se halla sobre la Antártida, es la de menor concentración de ozono.

## 18.4 Química de la troposfera

La troposfera se compone principalmente de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , que en conjunto constituyen 99% de la atmósfera terrestre al nivel del mar (Tabla 18.1). Otros gases, aunque sólo están presentes en concentraciones muy bajas, pueden tener efectos importantes en nuestro ambiente. La tabla 18.3 ▼ presenta una lista de las fuentes principales y las concentraciones representativas de algunos de los componentes secundarios importantes de la troposfera. Muchas de estas sustancias están presentes en muy pequeña proporción en el ambiente natural, pero se encuentran en concentraciones mucho mayores en ciertas regiones, como resultado de las actividades humanas. En esta sección estudiaremos las características más importantes de unas pocas de estas sustancias, así como su papel químico como contaminantes del aire. Como veremos, casi todas se forman como resultado directo o indirecto del uso generalizado de reacciones de combustión.

**TABLA 18.3** Fuentes y concentraciones representativas de algunos componentes atmosféricos secundarios

Componente secundario	Fuentes	Concentraciones representativas
Dióxido de carbono, $\text{CO}_2$	Descomposición de materia orgánica; desprendimiento desde el océano; quema de combustibles fósiles	375 ppm en toda la troposfera
Monóxido de carbono, CO	Descomposición de materia orgánica; procesos industriales; quema de combustibles fósiles	0.05 ppm en el aire no contaminado; 1–50 ppm en zonas de tránsito urbano
Metano, $\text{CH}_4$	Descomposición de materia orgánica; percolado de gas natural	1.77 ppm en toda la troposfera
Óxido nítrico, NO	Descargas eléctricas; motores de combustión interna; combustión de materia orgánica;	0.01 ppm en el aire no contaminado; 0.2 ppm en el <i>smog</i>
Ozono, $\text{O}_3$	Descargas eléctricas; difusión desde la estratosfera; <i>smog</i> fotoquímico	De 0 a 0.01 ppm en el aire no contaminado; 0.5 ppm en el <i>smog</i> fotoquímico
Dióxido de azufre, $\text{SO}_2$	Gases volcánicos; incendios forestales; acción bacteriana; quema de combustibles fósiles; procesos industriales	De 0 a 0.01 ppm en el aire no contaminado; 0.1–2 ppm en el ambiente urbano contaminado

**TABLA 18.4** Concentraciones medias de contaminantes atmosféricos en una atmósfera urbana representativa

Contaminante	Concentración (ppm)
Monóxido de carbono	10
Hidrocarburos	3
Dióxido de azufre	0.08
Óxidos de nitrógeno	0.05
Oxidantes totales (ozono y otros)	0.02

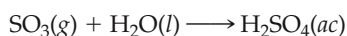
## Compuestos de azufre y lluvia ácida

La atmósfera natural, no contaminada, contiene compuestos azufrados en alguna proporción. Proviene de la descomposición bacteriana de la materia orgánica, de los gases volcánicos y de otras fuentes que se indican en la tabla 18.3. La concentración de compuestos azufrados en la atmósfera provenientes de fuentes naturales es muy pequeña en comparación con las concentraciones que se acumulan en los ambientes urbanos e industriales como resultado de las actividades humanas. Los compuestos de azufre, principalmente el dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , se cuentan entre los gases contaminantes comunes más desagradables y nocivos. La tabla 18.4 muestra las concentraciones de diversos gases contaminantes en un ambiente urbano *representativo* (no en uno particularmente afectado por el smog). Según estos datos, el nivel de dióxido de azufre es de 0.08 ppm o más durante aproximadamente la mitad del tiempo. Esta concentración es considerablemente menor que la de otros contaminantes, entre los que destaca el monóxido de carbono. No obstante, se considera al  $\text{SO}_2$  como el más serio peligro para la salud entre los contaminantes que se muestran, en especial para las personas con dificultades respiratorias.

La combustión de hulla y petróleo genera alrededor de 80% del total de  $\text{SO}_2$  que se libera en Estados Unidos. La medida en que las emisiones de  $\text{SO}_2$  constituyen un problema al quemar hulla y petróleo, depende del nivel de concentración de azufre. Ciertos tipos de petróleo, como el del Oriente Medio, son relativamente bajos en azufre, en tanto que otros, como el de Venezuela, tienen un mayor contenido de azufre. Debido a la preocupación acerca de la contaminación por  $\text{SO}_2$ , el petróleo bajo en azufre tiene mayor demanda y es, por tanto, más costoso.

También varía el contenido de azufre de la hulla. Gran parte de la hulla del este del Mississippi tiene un contenido de azufre relativamente alto, de hasta 6% en masa. Gran parte de la hulla de los estados occidentales de Estados Unidos tiene un menor contenido de azufre. Esta hulla, sin embargo, también tiene un menor contenido calórico por unidad de masa de hulla, de modo que la diferencia de contenido de azufre por unidad de calor producida no es tan grande como se suele suponer.

En Estados Unidos se liberan cada año más de 30 millones de toneladas de  $\text{SO}_2$ . (En comparación, la erupción del monte Pinatubo de las Filipinas en 1991 arrojó de 15 a 30 millones de toneladas de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera.) El dióxido de azufre mismo es nocivo tanto para la salud humana como para las propiedades; además, el  $\text{SO}_2$  atmosférico se oxida a  $\text{SO}_3$  por varias rutas diferentes (como la reacción con  $\text{O}_2$  u  $\text{O}_3$ ). Cuando el  $\text{SO}_3$  se disuelve en agua, forma ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Muchos de los efectos ambientales que se atribuyen al  $\text{SO}_2$  se deben en realidad al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La presencia de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera y el ácido sulfúrico que produce dan por resultado el fenómeno de la **lluvia ácida**. (Los óxidos de nitrógeno, que forman ácido nítrico, también son importantes contribuyentes a la lluvia ácida.) El agua pluvial no contaminada es ácida por naturaleza y tiene en general un pH de alrededor de 5.6. La fuente principal de esta acidez natural es el  $\text{CO}_2$ , que reacciona con el agua para formar ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . La lluvia ácida, sin embargo, es más ácida que el agua pluvial normal, y típicamente tiene un pH de alrededor de 4. Esta acidez ha afectado a muchos lagos del norte de Europa, del norte de Estados Unidos y de Canadá, reduciendo las poblaciones de peces y perjudicando otras partes de la red ecológica dentro de los lagos y en los bosques circundantes.

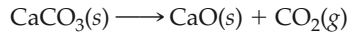
El pH de casi todas las aguas naturales que contienen organismos vivos está entre 6.5 y 8.5. A niveles de pH por debajo de 4.0, se mueren todos los vertebrados, la mayor parte de los invertebrados y muchos microorganismos. Los lagos más susceptibles de sufrir daños son los que tienen bajas concentraciones de iones básicos, como el  $\text{HCO}_3^-$ , que actúan como amortiguadores contra cambios de pH. Más de 300 lagos del estado de Nueva York no contienen peces, y 140 lagos de Ontario, Canadá, están desprovistos de vida. La lluvia ácida que parece haber acabado con los organismos de estos lagos tiene su origen cientos de kilómetros en dirección contraria al viento, en las regiones del valle de Ohio y de los Grandes Lagos.



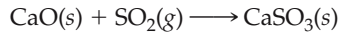
**Ejercicios con el CD-ROM**  
El dióxido de carbono se comporta como ácido en el agua  
(Carbon Dioxide Behaves as an Acid in Water)

Debido a que los ácidos reaccionan con los metales y con los carbonatos, la lluvia ácida es corrosiva tanto para los metales como para los materiales de construcción de piedra. El mármol y la piedra caliza, por ejemplo, cuyo componente principal es  $\text{CaCO}_3$ , son muy vulnerables al ataque de la lluvia ácida (Figura 18.5 ►). Cada año se pierden miles de millones de dólares a consecuencia de la corrosión debida a la contaminación con  $\text{SO}_2$ .

Una forma de reducir la cantidad de  $\text{SO}_2$  que se libera en el ambiente es eliminar el azufre de la hulla y el petróleo antes de quemarlos. Lamentablemente, por ahora esto resulta demasiado costoso para ser tecnológicamente factible. Sin embargo, se han ideado diversos métodos para eliminar el  $\text{SO}_2$  de los gases que se desprenden de la combustión de hulla y petróleo. Por ejemplo, se inyecta piedra caliza pulverizada ( $\text{CaCO}_3$ ) en los hornos de las centrales termoeléctricas, donde se descompone en cal ( $\text{CaO}$ ) y dióxido de carbono:



El  $\text{CaO}$  reacciona entonces con el  $\text{SO}_2$  para formar sulfito de calcio:



Las partículas sólidas de  $\text{CaSO}_3$ , junto con gran parte del  $\text{SO}_2$  que no ha reaccionado, se pueden eliminar del gas del horno haciendo pasar éste a través de una suspensión acuosa de cal (Figura 18.6 ▼). Sin embargo, no se elimina todo el  $\text{SO}_2$  y, dadas las enormes cantidades de hulla y petróleo que se queman en todo el mundo, es probable que la contaminación por  $\text{SO}_2$  continúe siendo un problema por algún tiempo.

### Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es producto de la combustión incompleta de materiales que contienen carbono, como los combustibles fósiles. En términos de masa total, el  $\text{CO}$  es el más abundante de todos los gases contaminantes. El nivel de  $\text{CO}$  presente en el aire no contaminado es bajo, probablemente del orden de 0.05 ppm. La cantidad total estimada de  $\text{CO}$  en la atmósfera es de alrededor de  $5.2 \times 10^{14}$  g. Tan sólo en Estados Unidos, cada año se producen aproximadamente  $1 \times 10^{14}$  g de  $\text{CO}$ , dos tercios de los cuales provienen de los automóviles.

El monóxido de carbono es una molécula relativamente poco reactiva y, por consiguiente, no representa una amenaza directa para la vegetación o los materiales. Sin embargo, afecta a los seres humanos. Tiene la rara capacidad de unirse muy fuertemente a la **hemoglobina**, la proteína de los glóbulos rojos que contiene hierro

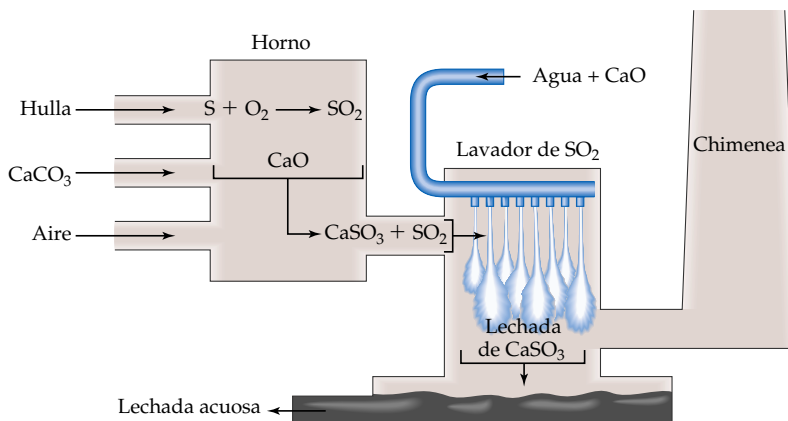


(a)



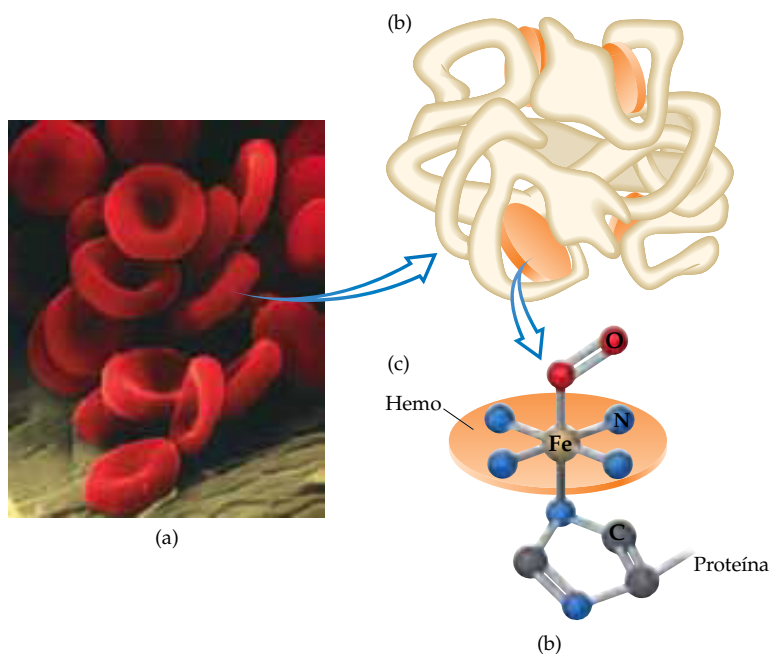
(b)

▲ **Figura 18.5** (a) Esta estatua del Museo Field en Chicago muestra los efectos de la corrosión por la lluvia ácida y los contaminantes atmosféricos. (b) La misma estatua ya restaurada.



▲ **Figura 18.6** Método común para eliminar  $\text{SO}_2$  del combustible quemado. La piedra caliza pulverizada se descompone en  $\text{CaO}$ , que reacciona con el  $\text{SO}_2$  para formar  $\text{CaSO}_3$ . El  $\text{CaSO}_3$  y el  $\text{SO}_2$  que no ha reaccionado entran en una cámara de purificación llamada lavador, donde una lluvia de  $\text{CaO}$  y agua convierte el  $\text{SO}_2$  restante en  $\text{CaSO}_3$  y lo precipita en un residuo acuoso conocido como lechada.





▲ **Figura 18.7** Los glóbulos rojos (a) contienen hemoglobina (b). La hemoglobina contiene cuatro unidades de hemo, cada una de las cuales enlaza una molécula de  $O_2$  (c). Cuando se expone a CO, el hemo enlaza preferentemente el CO a expensas del  $O_2$ .

[Figura 18.7(a) ▲] y que transporta el oxígeno en la sangre. La hemoglobina se compone de cuatro cadenas proteínicas que se mantienen débilmente agrupadas [Figura 18.7(b)]. Cada cadena tiene una molécula de hemo entre sus pliegues. La estructura del hemo se muestra en la figura 18.7(c). Obsérvese que el hierro está situado en el centro de un plano formado por cuatro átomos de nitrógeno. En los pulmones, una molécula de hemoglobina captura una molécula de  $O_2$ , la cual reacciona con el átomo de hierro para formar una especie llamada *oxihemoglobina*. Conforme la sangre circula, la molécula de oxígeno se libera en los tejidos para ser utilizada en el metabolismo celular, es decir, en los procesos químicos que se llevan a cabo en la célula. (Véase el recuadro de “Química y vida” sobre la sangre como disolución amortiguada en la Sección 17.2.)

Al igual que el  $O_2$ , el CO se une muy fuertemente al hierro de la hemoglobina. El complejo se llama *carboxihemoglobina* y se representa como COHb. La afinidad de la hemoglobina humana por el CO es alrededor de 210 mayor que por el  $O_2$ . En consecuencia, una cantidad relativamente pequeña de CO puede inactivar una fracción considerable de la hemoglobina de la sangre para el transporte de oxígeno. Por ejemplo, una persona que respirara aire con sólo 0.1% de CO durante algunas horas incorporaría el CO suficiente para convertir hasta el 60% de la hemoglobina en COHb, lo que reduciría la capacidad normal de transporte de oxígeno de la sangre en 60%.

En condiciones normales una persona no fumadora que respira aire no contaminado tiene alrededor de 0.3 a 0.5% de CO en el torrente sanguíneo. Esta cantidad proviene principalmente de la producción de pequeñas cantidades de CO en el curso de la química normal del organismo y de la pequeña cantidad de CO presente en el aire limpio. La exposición a concentraciones mayores de CO aumenta el nivel de COHb, lo que a su vez deja menos sitios de Hb a los que el  $O_2$  se puede unir. Si el nivel de COHb se eleva demasiado, el transporte de oxígeno se interrumpe efectivamente y sobreviene la muerte. Debido a que el CO es incoloro e inodoro, la intoxicación por CO ocurre con muy pocas señales de advertencia. Los dispositivos de combustión mal ventilados, como las lámparas y estufas de queroseno, representan un peligro potencial para la salud (Figura 18.8 ◀).



▲ **Figura 18.8** Las lámparas y estufas de queroseno llevan rótulos de advertencia respecto a su uso en espacios cerrados, como en habitaciones interiores. La combustión incompleta produce monóxido de carbono, CO, que es incoloro, inodoro y tóxico.

## Óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico

Los óxidos de nitrógeno son los componentes principales del smog, un fenómeno que los habitantes de las urbes conocen demasiado bien. El término *smog* [del inglés *smoke* (humo) y *fog* (niebla)] se refiere a una condición particularmente desagradable de la contaminación en ciertos ambientes urbanos que se presenta cuando las condiciones meteorológicas crean una masa de aire relativamente estancada. El smog al que diera fama Los Ángeles, pero que ahora es común en muchas otras zonas urbanas, se describe con más exactitud como **smog fotoquímico**, porque ciertos procesos fotoquímicos juegan un importante papel en su formación (Figura 18.9 ►).

El óxido nítrico, NO, se forma en pequeñas cantidades en los cilindros de los motores de combustión interna por combinación directa de nitrógeno y oxígeno:

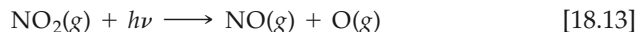


Como se explicó en el recuadro de “La química en acción” de la sección 15.6, la constante de equilibrio  $K$  de esta reacción aumenta de  $10^{-15}$  a 300 K (cerca de la temperatura ambiente) a aproximadamente 0.05 a 2400 K (la temperatura aproximada en el cilindro de un motor durante la combustión). Así pues, la reacción es más favorable a temperaturas más altas. Antes de que se instalaran dispositivos para el control de la contaminación, los niveles típicos de emisión de  $\text{NO}_x$  eran de 2.5 g/km. (La  $x$  es 1 o 2, porque se forman NO y  $\text{NO}_2$ , aunque el NO predomina.) Las normas actuales de emisiones de los automóviles exigen niveles de emisión de  $\text{NO}_x$  de menos de 0.25 g/km, pero está previsto reducirlos a sólo 0.044 para 2004. La tabla 18.5 ▼ resume las normas federales estadounidenses de emisiones de hidrocarburos y  $\text{NO}_x$  a partir de 1975, así como las normas más estrictas que se aplican en California.

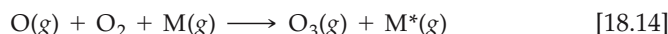
En el aire el NO se oxida rápidamente a dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ):



La constante de equilibrio de esta reacción disminuye de alrededor de  $10^{12}$  a 300 K a aproximadamente  $10^{-5}$  a 2400 K. La fotodisociación del  $\text{NO}_2$  inicia las reacciones asociadas con el smog fotoquímico. La disociación de  $\text{NO}_2$  en NO y O requiere 304 kJ/mol, cantidad que corresponde a una longitud de onda de fotón de 393 nm. Bajo la luz solar, por tanto, el  $\text{NO}_2$  se disocia en NO y O:



El oxígeno atómico que se forma sufre varias reacciones posibles, una de las cuales produce ozono, como ya se describió:



El ozono es un componente clave del smog fotoquímico. Aunque es un filtro de UV indispensable en las capas altas de la atmósfera, es un contaminante indeseable en la troposfera. Es sumamente reactivo y tóxico, y respirar aire con cantidades apreciables de ozono puede ser especialmente peligroso para los pacientes de asma, las personas que hacen ejercicio y los ancianos. Así pues, tenemos dos problemas con el ozono: cantidades excesivas en muchos ambientes urbanos, donde es nocivo, y agotamiento en la estratosfera, donde es vital.



▲ **Figura 18.9** Smog fotoquímico. El smog es producto principalmente de la acción de la luz solar en los gases de escape de los automóviles.

**TABLA 18.5** Normas nacionales de E.U.A. para emisiones de escape\*

Año	Hidrocarburos (g/mi)	Óxidos de nitrógeno (g/mi)
1975	1.5 (0.9)	3.1 (2.0)
1980	0.41 (0.41)	2.0 (1.0)
1985	0.41 (0.41)	1.0 (0.4)
1990	0.41 (0.41)	1.0 (0.4)
1995	0.25 (0.25)	0.4 (0.4)
2004		0.07 (0.05)

\* Normas de California entre paréntesis.

Además de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, los motores de automóvil también emiten *hidrocarburos* sin quemar como contaminantes. Estos compuestos orgánicos, que consisten enteramente en carbono e hidrógeno, son los componentes principales de la gasolina (Sección 25.1). Un motor típico sin controles de emisiones eficaces emite de 6 a 9 g por kilómetro de estos compuestos. Las normas vigentes exigen que las emisiones de hidrocarburos sean de menos de 0.16 g/km.

Para reducir o eliminar el smog es necesario eliminar del escape de los automóviles los ingredientes indispensables para su formación. El propósito de los convertidores catalíticos es reducir drásticamente los niveles de  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos, dos de los ingredientes principales del smog (véase el recuadro de “La química en acción” de la sección 14.6). Sin embargo, los sistemas para el control de emisiones son notablemente insatisfactorios en los vehículos que no reciben un mantenimiento adecuado.

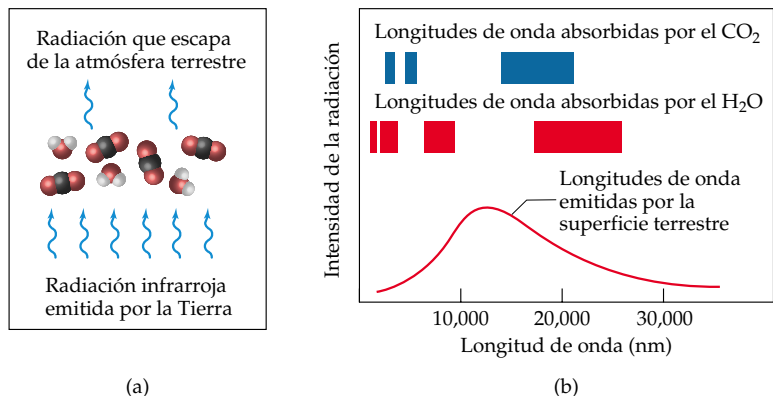
### Vapor de agua, dióxido de carbono y clima

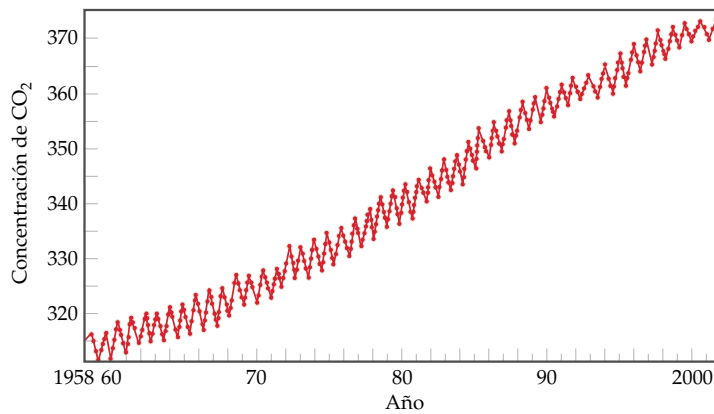
Hemos visto cómo la atmósfera hace posible la vida en la Tierra como la conocemos al impedir el paso de la radiación nociva de longitud de onda corta. Además, la atmósfera es indispensable para mantener una temperatura razonablemente uniforme y moderada en la superficie del planeta. Los dos componentes atmosféricos de mayor importancia para mantener la temperatura de la superficie terrestre son el dióxido de carbono y el agua.

En conjunto, la Tierra está en equilibrio térmico con su entorno. Esto significa que ella irradia energía hacia el espacio a la misma tasa a la que absorbe energía del Sol. El Sol tiene una temperatura de alrededor de 6000 K. Vista desde el espacio exterior, la Tierra es relativamente fría, con una temperatura de alrededor de 254 K. La distribución de las longitudes de onda de la radiación emitida por un objeto está determinada por su temperatura. ¿Por qué la Tierra, vista desde afuera de la atmósfera, parece mucho más fría que la temperatura que normalmente experimentamos en su superficie? La troposfera, que es transparente a la luz visible, no lo es a la radiación infrarroja. La figura 18.10 ▼ muestra la distribución de la radiación procedente de la superficie terrestre y las longitudes de onda que el vapor de agua y el dióxido de carbono atmosféricos absorben. De acuerdo con la gráfica, estos gases atmosféricos absorben gran parte de la radiación que escapa de la superficie terrestre. Al hacerlo, contribuyen a mantener una temperatura uniforme y habitable al encerrar, por así decirlo, la radiación infrarroja que se desprende de la superficie y que percibimos como calor. La influencia del  $\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{CO}_2$  y algunos otros gases atmosféricos en la temperatura del planeta se suele describir como el *efecto invernadero* (véase el recuadro de “La química en acción” de la Sección 3.7).

La presión parcial de vapor de agua en la atmósfera fluctúa considerablemente de un lugar a otro y de una época a otra, pero por lo general es máxima cerca de la superficie terrestre y decae con gran rapidez al aumentar la altitud. Debido a que el vapor de agua absorbe tan intensamente la radiación infrarroja, desempeña el papel

► **Figura 18.10** (a) El dióxido de carbono y el agua absorben radiación infrarroja de ciertas longitudes de onda, lo que contribuye a impedir que la energía escape de la superficie terrestre. (b) Distribución de las longitudes de onda absorbidas por el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  en comparación con las longitudes de onda emitidas por la superficie terrestre.





◀ **Figura 18.11** La concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  ha aumentado en más de 15% desde finales de la década de 1950. Estos datos fueron registrados en el Observatorio Mauna Loa de Hawai midiendo la absorción de radiación infrarroja. La forma de dientes de sierra de la gráfica se debe a las variaciones estacionales regulares de la concentración de  $\text{CO}_2$  a lo largo de cada año.

principal en el mantenimiento de la temperatura atmosférica durante la noche, cuando la superficie emite radiación hacia el espacio y no recibe energía solar. En los climas desérticos muy secos, donde la concentración de vapor de agua es desusadamente baja, puede hacer un calor extremo durante el día y mucho frío en la noche. En ausencia de una capa extensa de vapor de agua que absorba y luego irradie parte de la radiación infrarroja de vuelta a la Tierra, la superficie pierde esta radiación hacia el espacio y se enfría con gran rapidez.

El dióxido de carbono desempeña un papel secundario, aunque muy importante, en el mantenimiento de la temperatura de la superficie. La quema de combustibles fósiles, principalmente hulla y petróleo, en todo el mundo y en una escala gigantesca en la era moderna ha elevado marcadamente el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera. Mediciones efectuadas a lo largo de varias décadas muestran que la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera aumenta constantemente (Figura 18.11 ▲). De hecho, el nivel de  $\text{CO}_2$  ha aumentado en un 30% hasta más de 375 ppm desde la



### Una perspectiva más detallada El metano como gas de invernadero

Aunque el  $\text{CO}_2$  es el principal objeto de atención, otros gases hacen en total una contribución equivalente al efecto de invernadero. El principal entre ellos es el metano,  $\text{CH}_4$ . Cada molécula de metano tiene alrededor de 25 veces el efecto de invernadero de una molécula de  $\text{CO}_2$ . Los estudios del gas atmosférico atrapado hace mucho tiempo en las placas de hielo de Groenlandia y la Antártida muestran que la concentración de metano en la atmósfera ha aumentado durante la era industrial, desde valores preindustriales del orden de 0.3 a 0.7 ppm al valor actual de 1.8 ppm.

Se forma metano en procesos biológicos que se llevan a cabo en ambientes con poco oxígeno. Las llamadas bacterias anaerobias, que prosperan en pantanos y vertederos, cerca de las raíces de las plantas de arroz y en el sistema digestivo de las vacas y otros ruminantes, producen metano (Figura 18.2 ▶). También escapa en la atmósfera durante la extracción y el transporte de gas natural (véase el recuadro de “La química en acción”, Sección 10.5). Se estima que alrededor de dos tercios de las emisiones actuales de metano, que aumentan a razón de 1% anual, guardan relación con las actividades humanas.

El metano tiene una vida media en la atmósfera de aproximadamente 10 años, en tanto que el  $\text{CO}_2$  persiste durante mucho más tiempo. A primera vista esto podría parecer algo bueno, pero es preciso considerar ciertos efectos indirectos. Parte del metano se oxida en la estratosfera y produce vapor de agua, un potente gas de invernadero que por lo demás está prácticamente ausente en la estratosfera. En la troposfera el metano sufre el ataque de especies



▲ **Figura 18.12** Los animales ruminantes como las vacas y las ovejas producen metano en su sistema digestivo. En Australia, las ovejas y el ganado producen alrededor de 14% del total de las emisiones de invernadero del país.

reactivas como los radicales  $\text{OH}$ , o los óxidos de nitrógeno, y finalmente produce otros gases de invernadero como el  $\text{O}_3$ . Se estima que los efectos modificadores del clima del  $\text{CH}_4$  equivalen al menos a un tercio de los del  $\text{CO}_2$ , y quizá hasta a la mitad. Dada esta considerable contribución, se podría reducir en grado importante el efecto de invernadero reduciendo las emisiones de metano o capturándolas para usarlas como combustible.

época preindustrial. Se está dando un consenso entre los científicos acerca de que este incremento ya está alterando el clima terrestre y que puede ser la causa del aumento observado en la temperatura global media del aire de  $0.3^{\circ}\text{C}$  a  $0.6^{\circ}\text{C}$  a lo largo del último siglo.

Sobre la base de las tasas actuales y futuras esperadas de consumo de combustibles fósiles, se espera que el nivel de  $\text{CO}_2$  atmosférico se duplique respecto a su nivel actual en algún momento entre 2050 y 2100. Los modelos de computadora predicen que el resultado de este incremento será un aumento en la temperatura global media de  $1^{\circ}\text{C}$  a  $3^{\circ}\text{C}$ . Un cambio de temperatura de esta magnitud podría provocar cambios considerables en el clima mundial. Por ser tan numerosos los factores que determinan el clima, no podemos predecir con certeza qué cambios se producirán. Está claro, sin embargo, que la humanidad ha adquirido el potencial para alterar sustancialmente el clima del planeta al modificar la concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  y de otros gases capaces de retener el calor.

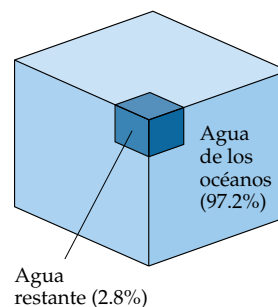
## 18.5 El océano terrestre

El agua es el líquido más común sobre la Tierra; cubre 72% de la superficie del planeta y es indispensable para la vida. Nuestro cuerpo contiene alrededor de 65% en masa de agua. Debido a la extensa formación de puentes de hidrógeno, el agua tiene puntos de fusión y de ebullición anormalmente altos y una gran capacidad calorífica.  $\infty$  (Sección 11.2) A su carácter altamente polar se debe su excepcional capacidad para disolver una amplia variedad de sustancias iónicas y covalentes polares. Son muchas las reacciones que se llevan a cabo en agua, entre ellas algunas en las que el  $\text{H}_2\text{O}$  misma es un reactivo. Recuérdese, por ejemplo, que el  $\text{H}_2\text{O}$  participa en las reacciones ácido-base ya sea como donador o como receptor de protones.  $\infty$  (Sección 16.4) En el capítulo 20 veremos que el  $\text{H}_2\text{O}$  también participa en reacciones de oxidación-reducción como donador o como receptor de electrones. Todas estas propiedades desempeñan un papel en nuestro ambiente.

### Agua de mar

La inmensa capa de agua salada que cubre una parte tan grande del planeta está comunicada y, en términos generales, su composición es constante. Por esta razón los oceanógrafos hablan de un océano terrestre en vez de los océanos individuales que se estudian en los libros de geografía. El océano terrestre es enorme. Su volumen es de  $1.35 \times 10^9 \text{ km}^3$ . Casi toda el agua de la tierra, 97.2%, está en el océano terrestre (Figura 18.13 ▼). De 2.8% restante, 2.1% está en forma de casquetes de hielo y glaciares. Toda el agua dulce —de lagos, ríos y mantos freáticos— representa sólo 0.6%. Casi todo el 0.1% restante es agua salobre (salada) como la del Gran Lago Salado de Utah.

► **Figura 18.13** Casi toda el agua de la Tierra está en los océanos.



**TABLA 18.6** Componentes iónicos del agua de mar presentes en concentraciones de más de 0.001 g/kg (1 ppm)

Componente iónico	g/kg de agua de mar	Concentración (M)
Cloruro, Cl <sup>-</sup>	19.35	0.55
Sodio, Na <sup>+</sup>	10.76	0.47
Sulfato, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.71	0.028
Magnesio, Mg <sup>2+</sup>	1.29	0.054
Calcio, Ca <sup>2+</sup>	0.412	0.010
Potasio, K <sup>+</sup>	0.40	0.010
Dióxido de carbono*	0.106	2.3 × 10 <sup>-3</sup>
Bromuro, Br <sup>-</sup>	0.067	8.3 × 10 <sup>-4</sup>
Ácido bórico, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027	4.3 × 10 <sup>-4</sup>
Estroncio, Sr <sup>2+</sup>	0.0079	9.1 × 10 <sup>-5</sup>
Fluoruro, F <sup>-</sup>	0.0013	7.0 × 10 <sup>-5</sup>

\* El CO<sub>2</sub> está presente en el agua de mar como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

El agua de mar suele describirse como agua salina. La **salinidad** del agua de mar es la masa en gramos de sales secas presentes en 1 kg de agua de mar. En el océano terrestre la salinidad alcanza un promedio de 35. En otras palabras, el agua de mar contiene alrededor de 3.5% en masa de sales disueltas. La lista de los elementos presentes en el agua de mar es muy larga. Casi todos, sin embargo, se encuentran en concentraciones muy bajas. La tabla 18.6 ▲ contiene una lista de las 11 especies iónicas más abundantes en el agua de mar.

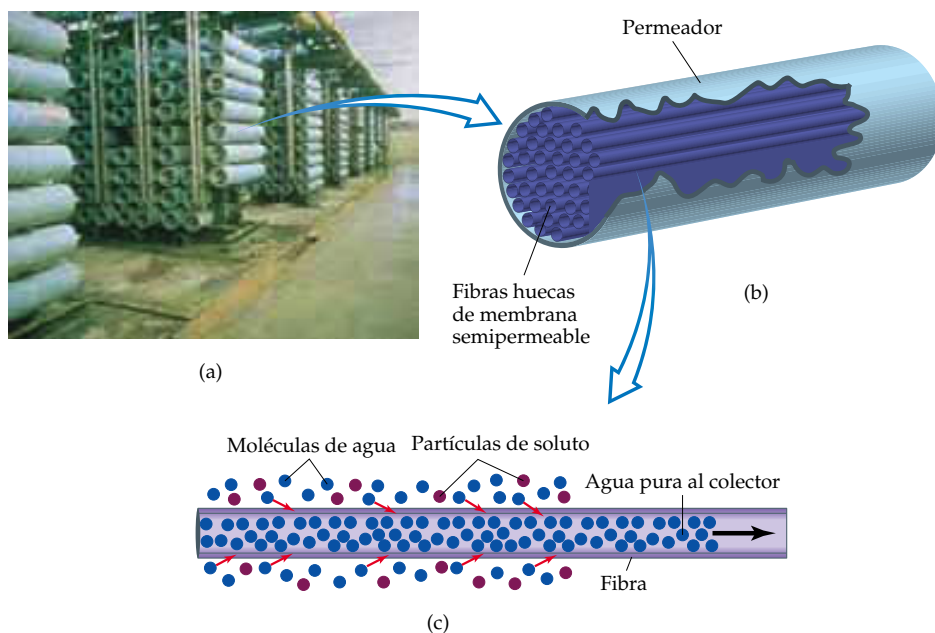
El mar es tan vasto que si una sustancia está presente en el agua de mar en proporción de sólo 1000 partes por billón (ppb, esto es, 1 × 10<sup>-6</sup> g por kilogramo de agua), ello significa que hay 5 × 10<sup>9</sup> kg de ella en el océano terrestre. No obstante, rara vez se utiliza el océano como fuente de materias primas porque el costo de extraer las sustancias deseadas es demasiado alto. Sólo tres sustancias se obtienen del agua de mar en cantidades comercialmente importantes: cloruro de sodio, bromo y magnesio.

## Desalinización

Debido a su alto contenido de sales, el agua de mar es inadecuada para consumo humano y para la mayor parte de los usos que le damos al agua. En Estados Unidos el contenido de sal de los abastos municipales de agua está restringido por los códigos sanitarios a no más de alrededor de 500 ppm. Esta cantidad es muy inferior al 3.5% de sales disueltas presentes en el agua de mar y al 0.5% que contiene el agua salobre que se encuentra en el subsuelo de ciertas regiones. La extracción de sales del agua de mar o del agua salobre para hacerla aprovechable se conoce como **desalinización**.

El agua se puede separar de las sales disueltas por *destilación* (descrita en el recuadro de “Una perspectiva más detallada” de la Sección 13.5), porque el agua es una sustancia volátil y las sales no lo son. El principio de la destilación es muy simple, pero la realización del proceso en gran escala presenta muchos problemas. Por ejemplo, conforme se destila el agua de un recipiente con agua salada, las sales se concentran cada vez más y terminan por precipitar.

El agua de mar también se puede desalinizar por **ósmosis inversa**. Recuérdese que la ósmosis es el desplazamiento neto de moléculas de disolvente, pero no de soluto, a través de una membrana semipermeable. ∞ (Sección 13.5) En la ósmosis el disolvente pasa de la disolución más diluida a la más concentrada. Sin embargo, si se aplica suficiente presión externa, la ósmosis se puede detener y, a presiones aún mayores, se puede invertir. Cuando esto ocurre, el disolvente pasa de la disolución concentrada a la más diluida. En una instalación moderna de ósmosis inversa se emplean



▲ **Figura 18.14** (a) Cuarto en el interior de una instalación desalinizadora por ósmosis inversa. (b) Cada uno de los cilindros de (a) es un permeador y contiene varios millones de fibras huecas diminutas. (c) Cuando se introduce agua de mar a presión en un permeador, el agua atraviesa la pared de la fibra hacia el interior de ésta y se separa así de los iones de la sal.



▲ **Figura 18.15** Desalinizador manual de agua Survivor-35 de Katadyn North America Modelo MROD-35-LS que funciona por ósmosis inversa. Produce 4.5 L de agua pura por hora a partir de agua de mar.

diminutas fibras huecas como membrana semipermeable. Se introduce agua a presión en las fibras y el agua desalinizada se recupera como se ilustra en la figura 18.14 ▲.

La instalación industrial de desalinización más grande del mundo se encuentra en Jubail, Arabia Saudita. Esta central suministra 50% del agua potable de ese país empleando ósmosis inversa para desalinizar agua de mar del golfo Pérsico. Las instalaciones de este tipo son cada vez más comunes en Estados Unidos. En 1992, por ejemplo, la ciudad de Santa Bárbara, California, puso en marcha una instalación de ósmosis inversa capaz de producir 30 millones de litros de agua potable al día. Hoy en día también se dispone de desalinizadoras manuales en pequeña escala que funcionan por ósmosis inversa para uso en campamentos, viajes y en el mar (Figura 18.15 ◀).

## 18.6 Agua dulce

Una persona adulta necesita beber aproximadamente de 2 litros de agua al día. En Estados Unidos el consumo diario de agua por persona excede con mucho este nivel de subsistencia, y alcanza un promedio de alrededor de 300 L/día para consumo personal e higiene. Se consume alrededor de 8 L/persona para cocinar y beber, 120 L para la limpieza (baño, lavado de ropa y limpieza del hogar), 80 L para el excusado y 80 L para el jardín. Indirectamente se utilizan cantidades mucho mayores en la agricultura y la industria para producir alimentos y otros artículos. Por ejemplo, se utilizan aproximadamente  $1 \times 10^5$  L en la manufactura de 1000 kg de acero, que es más o menos la cantidad que hay en un automóvil promedio.

La cantidad total de agua dulce que hay en la Tierra no es una fracción muy grande del agua total presente. De hecho, el agua dulce es uno de nuestros recursos más preciados. El agua dulce se forma por la evaporación que ocurre en los océanos y en la tierra. El vapor de agua que se acumula en la atmósfera es transportado por la circulación atmosférica global, y termina volviendo a la Tierra en forma de lluvia y nieve.

Cuando la lluvia cae y el agua corre sobre la tierra en su camino a los océanos, disuelve diversos cationes (principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ), aniones (principalmente  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ ) y gases (principalmente  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ ). Cuando usamos el agua, se disuelve en ella material adicional que incluye los desechos de la sociedad humana. A medida que nuestra población y la producción de contaminantes ambientales aumentan, encontramos que debemos invertir cantidades siempre crecientes de dinero y recursos para garantizar el abasto de agua dulce.

### Oxígeno disuelto y calidad del agua

La cantidad de  $\text{O}_2$  disuelto es un importante indicador de la calidad del agua. El agua totalmente saturada de aire a 1 atm y  $20^\circ\text{C}$  contiene alrededor de 9 ppm de  $\text{O}_2$ . El oxígeno es necesario para los peces y muchas otras formas de vida acuática. Los peces de aguas frías necesitan que el agua contenga al menos 5 ppm de oxígeno disuelto para sobrevivir. Las bacterias aerobias consumen el oxígeno disuelto para oxidar materiales orgánicos y satisfacer así sus necesidades de energía. De la materia orgánica que las bacterias pueden oxidar se dice que es **biodegradable**. Esta oxidación se lleva a cabo por un complejo conjunto de reacciones químicas, y la materia orgánica desaparece poco a poco.

Las cantidades excesivas de materiales orgánicos biodegradables en el agua son perjudiciales porque privan al agua del oxígeno necesario para sustentar la vida animal normal. Entre las fuentes típicas de estos materiales biodegradables, que se conocen como *residuos que demandan oxígeno*, están las aguas negras, los residuos industriales de instalaciones procesadoras de alimentos y fábricas de papel, y el efluente (residuo líquido) de las empacadoras de carnes.

En presencia de oxígeno el carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fósforo del material biodegradable terminan principalmente en forma de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y fosfatos. En ocasiones la formación de estos productos de oxidación reduce la cantidad de oxígeno disuelto hasta al punto en que las bacterias aerobias ya no sobreviven. Es entonces que las bacterias anaerobias se hacen cargo del proceso de descomposición y forman  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  y otros productos, varios de los cuales contribuyen al desagradable olor de ciertas aguas contaminadas.

Los nutrientes de las plantas, en particular el nitrógeno y el fósforo, contribuyen a la contaminación del agua al estimular el crecimiento excesivo de plantas acuáticas. Los resultados más visibles del crecimiento vegetal excesivo son algas flotantes y aguas turbias. Sin embargo, algo más significativo es que, cuando el crecimiento vegetal llega a ser excesivo, la cantidad de materia vegetal muerta y en descomposición aumenta rápidamente, proceso que se conoce como *eutrofización* (Figura 18.16 ▼). Las plantas en descomposición consumen oxígeno al ser biodegradadas, lo que origina



◀ **Figura 18.16** El crecimiento de algas y lenteja de agua en este estanque se debe a los residuos agrícolas. Los desechos alimentan el crecimiento de algas y hierbas que agotan el oxígeno del agua, proceso que se conoce como eutrofización. Un lago eutrófico es incapaz de sustentar la presencia de peces.



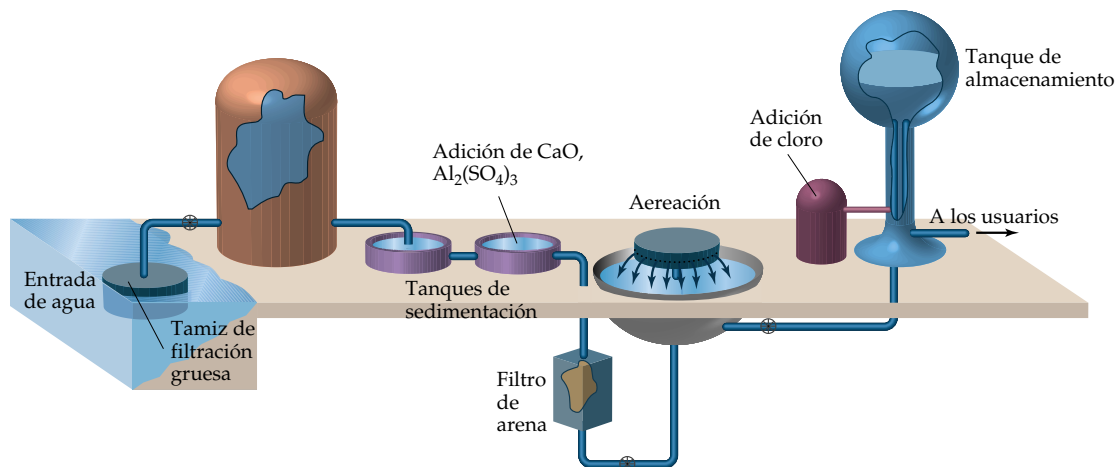
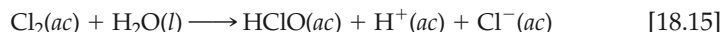
el agotamiento del oxígeno del agua. Sin una provisión suficiente de oxígeno, el agua, a su vez, es incapaz de sustentar cualquier forma de vida animal. Las fuentes más importantes de compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua son las aguas negras domésticas (detergentes que contienen fosfatos y residuos corporales nitrogenados) y las aguas que escurren de terrenos agrícolas (fertilizantes que contienen nitrógeno y fósforo) y de terrenos donde se cría ganado (residuos animales nitrogenados).

### Tratamiento de abastos municipales de agua

El agua necesaria para uso doméstico y agrícola y para los procesos industriales se toma de lagos, ríos y fuentes subterráneas de origen natural, o bien de represas. Gran parte del agua que llega a las redes municipales de agua es agua “usada”, que ya ha pasado por uno o más redes de alcantarillado o instalaciones industriales. En consecuencia, es necesario tratar esta agua antes de distribuirla a las tomas domésticas. El tratamiento de aguas municipales comprende normalmente cinco etapas: filtración gruesa, sedimentación, filtración por arena, aereación y esterilización. La figura 18.17 ▼ muestra un proceso de tratamiento representativo.

Después de una filtración gruesa a través de un tamiz, se deja reposar el agua en grandes tanques de sedimentación donde se asienta la arena finamente dividida y otras partículas diminutas. Para facilitar la eliminación de las partículas muy pequeñas, se puede alcalinizar primero ligeramente agregando  $\text{CaO}$ , para después añadir  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . El sulfato de aluminio reacciona con los iones  $\text{OH}^-$  para formar un precipitado gelatinoso y esponjoso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$ ). Este precipitado se sedimenta lentamente, arrastrando consigo las partículas en suspensión, con lo cual se elimina casi toda la materia finamente dividida y la mayor parte de las bacterias. A continuación, se filtra el agua a través de un lecho de arena, después de lo cual se puede lanzar al aire en forma de rocío para apresurar la oxidación de las sustancias orgánicas disueltas.

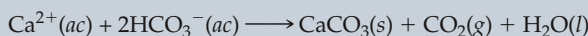
La etapa final de la operación consiste normalmente en tratar el agua con un agente químico para asegurar la destrucción de las bacterias. El ozono es el más eficaz, pero se debe generar en el lugar donde se utiliza. El cloro,  $\text{Cl}_2$ , es por tanto más conveniente. El cloro se puede transportar en tanques en forma de gas licuado y dosificar desde los tanques, a través de un dispositivo de medición, directamente en el abasto de agua. La cantidad que se utiliza depende de la presencia de otras sustancias con las que el cloro podría reaccionar y de las concentraciones de bacterias y virus por eliminar. Probablemente la acción esterilizante del cloro no se debe al  $\text{Cl}_2$  mismo, sino al ácido hipocloroso, que se forma al reaccionar el cloro con el agua:



▲ **Figura 18.17** Etapas comunes del tratamiento del agua para una red pública de distribución de agua.

## Una perspectiva más detallada Ablandamiento de agua

El agua que contiene una concentración relativamente grande de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y otros cationes divalentes se conoce como **agua dura**. Aunque la presencia de estos iones no representa en general una amenaza para la salud, puede hacer inadecuada el agua para ciertos usos domésticos e industriales. Por ejemplo, estos iones reaccionan con los jabones para formar una nata de jabón insoluble, que forma los anillos de las tinas de baño. Además, pueden formarse depósitos minerales al calentar el agua que contiene estos iones. Cuando se calienta agua que contiene iones calcio y iones bicarbonato, parte del dióxido de carbono escapa. En consecuencia, la disolución se torna menos ácida y se forma carbonato de calcio insoluble:



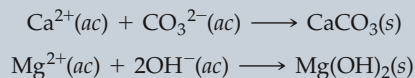
El  $\text{CaCO}_3$  sólido recubre la superficie de los sistemas de agua caliente y de las teteras, y ello reduce la eficiencia de calentamiento. Estos depósitos, llamados incrustaciones (*sarro*), son especialmente graves en las calderas donde se calienta agua a presión en tubos que corren a lo largo de un horno. La formación de incrustaciones reduce la eficiencia de la transferencia de calor y reduce el flujo de agua por los tubos (Figura 18.18 ▼).

La eliminación de los iones que endurecen el agua se conoce como *ablandamiento* de agua. No todos los abastos municipales de agua requieren ablandamiento del agua. En los que sí es necesario, por lo general se toma el agua de fuentes subterráneas donde ha tenido un contacto considerable con piedra caliza,  $\text{CaCO}_3$ , y otros minerales que contienen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . En el ablandamiento de aguas mu-

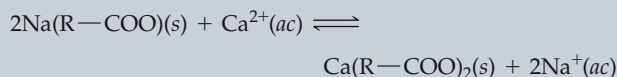


◀ **Figura 18.18** Corte de un tubo de agua que ha quedado recubierto en su interior por  $\text{CaCO}_3$  y otras sales insolubles depositadas por el agua dura.

nicipales en gran escala se utiliza el **proceso de cal-carbonato**. El agua se trata con cal,  $\text{CaO}$  [o cal hidratada,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] y carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Estas sustancias precipitan el  $\text{Ca}^{2+}$  en forma de  $\text{CaCO}_3$  ( $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$ ) y el  $\text{Mg}^{2+}$  como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-12}$ ):



El **intercambio de iones** es un método doméstico típico para ablandar el agua. En este procedimiento se hace pasar el agua a través de un lecho de resina intercambiadora de iones: perlas de plástico con grupos aniónicos unidos de forma covalente como  $-\text{COO}^-$  o  $-\text{SO}_3^-$ . Estos grupos con carga negativa tienen iones  $\text{Na}^+$  unidos a ellos que balancean sus cargas. Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y otros cationes del agua dura son atraídos por los grupos aniónicos y desplazan los iones  $\text{Na}^+$ , de menor carga, hacia el agua. De este modo se intercambia un tipo de ion por otro. Para mantener el balance de cargas, dos iones  $\text{Na}^+$  entran en el agua por cada  $\text{Ca}^{2+}$  extraído. Si se representa la resina con su sitio aniónico como  $\text{R}-\text{COO}^-$ , la ecuación del proceso se escribe como sigue:



El agua así ablandada contiene una concentración mayor de iones  $\text{Na}^+$ . Aunque los iones  $\text{Na}^+$  no forman precipitados ni ocasionan otros problemas como los que originan los cationes del agua dura, las personas preocupadas por su ingesta de sodio, como las que padecen alta presión arterial (hipertensión), deben evitar beber agua ablandada de esta forma.

Cuando todos los iones  $\text{Na}^+$  disponibles han sido desplazados de la resina intercambiadora de iones, se regenera la resina lavándola con una disolución concentrada de  $\text{NaCl}$ . Esto se puede hacer en casa cargándoles unidades con cantidades grandes de  $\text{NaCl}(s)$ , que se adquiere en las tiendas de abarrotes. La alta concentración de  $\text{Na}^+$  obliga a que el equilibrio de la ecuación anterior se desplace a la izquierda, y los iones  $\text{Na}^+$  toman el lugar de los cationes de agua dura, los cuales se envían al desagüe.

## 18.7 Química verde

El crecimiento de la población humana hasta alcanzar su número actual de alrededor de 6000 millones ha tenido serias repercusiones en el ambiente natural. En la búsqueda de alimento y abrigo, hemos privado a regiones enteras de su flora y fauna originales. La agricultura y la manufactura modernas han generado muchas sustancias dañinas para el ambiente. La explotación de minas, por ejemplo, saca a la superficie minerales que, con la precipitación pluvial, producen escurrimientos muy ácidos que envenenan las corrientes de agua. Las actividades industriales producen residuos que contaminan el aire y las aguas subterráneas.

Cada vez se está más consciente de que, si la humanidad ha de prosperar en el futuro, debemos crear una sociedad sostenible; es decir, una cuyos procesos estén en equilibrio con los procesos naturales del planeta, que no libere materiales tóxicos en el ambiente y que satisfaga sus necesidades con recursos renovables. Finalmente, todo esto se debe lograr con el mínimo gasto posible de energía.

Aunque la industria química no es sino una parte pequeña del todo, los procesos químicos intervienen en casi todos los aspectos de la vida moderna. Por consiguiente, la química está en el centro de los esfuerzos por alcanzar estas metas. La iniciativa de la **química verde** promueve la creación y aplicación de productos y procesos químicos compatibles con la salud humana y que preserven el ambiente. Algunos de los principios más importantes que gobiernan la química verde son los siguientes:

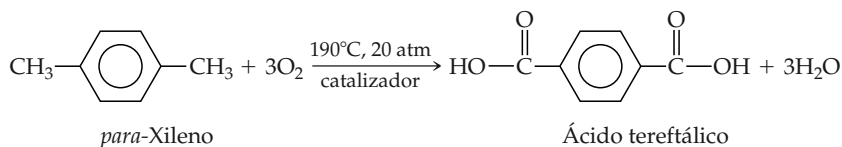
- Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o hacer limpieza una vez que han sido creados.
- Al sintetizar sustancias nuevas, el método que se emplee debe generar la menor cantidad posible de productos residuales. Las sustancias generadas deben ser poco o nada tóxicas para la salud humana y el ambiente.
- Los procesos químicos deben ser proyectados de modo que sean lo más eficientes posible en cuanto a consumo de energía, evitando temperaturas y presiones elevadas.
- Siempre que sea posible, se deben emplear catalizadores que permitan utilizar reactivos comunes y no peligrosos.
- Las materias primas de los procesos químicos deben ser recursos renovables siempre que ello sea técnica y económicamente viable.
- Las sustancias auxiliares, como por ejemplo los disolventes, se deben eliminar o hacer lo más inocuas posibles.

Consideremos algunos de los campos donde la química verde puede mejorar la calidad ambiental.

### Disolventes y reactivos

Un importante motivo de preocupación en los procesos químicos es el uso de compuestos orgánicos volátiles como disolventes en las reacciones. Por lo general, el disolvente no se consume en la reacción, pero hay inevitables escapes a la atmósfera incluso en los procesos controlados con más cuidado. Además, el disolvente puede ser tóxico o descomponerse al menos en cierto grado durante la reacción, lo cual crea residuos. El uso de fluidos supercríticos (recuadro de “La química en acción”, sección 11.4) representa una forma de sustituir el disolvente convencional por  $\text{CO}_2$ , un gas no tóxico presente en la atmósfera y que se puede recuperar. La compañía química Du Pont, por ejemplo, ha invertido en una instalación para hacer politetrafluoroetileno,  $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_n-$  (Teflón<sup>MR</sup>), y copolímeros con tetrafluoroetileno en  $\text{CO}_2$  líquido o supercrítico. En este caso el  $\text{CO}_2$  sustituye a disolventes de clorofluorocarbono que, además de su costo, producen efectos dañinos en la capa de ozono de la Tierra (Sección 18.3).

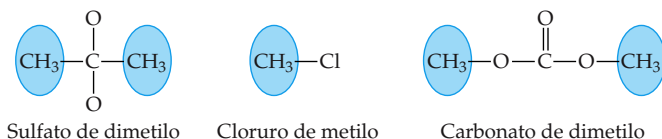
Otro ejemplo es la oxidación del *para*-xileno para formar ácido tereftálico, que a su vez se utiliza para fabricar plástico de poli(tereftalato de etileno) (PET) y fibra poliéster (Sección 12.2, Tabla 12.1):



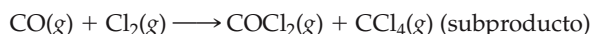
Este proceso comercial requiere sobrepresión y una temperatura relativamente alta. El catalizador es una mezcla de manganeso y cobalto, el agente oxidante es oxígeno, y el disolvente, ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Un grupo de la Universidad de Nottingham, Inglaterra, ha ideado otra ruta que emplea agua supercrítica como disolvente (Tabla 11.5) y peróxido de hidrógeno como oxidante. Este otro proceso tiene varias ventajas potenciales, en especial la eliminación del ácido acético como disolvente y el uso de un agente oxidante inocuo.

El que pueda sustituir satisfactoriamente al proceso comercial existente es algo que depende de muchos factores, y ello requiere más investigación.

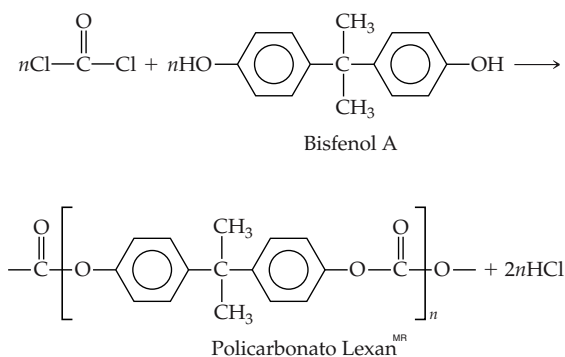
Otra sustancia favorable para el ambiente y que es un candidato promisorio como reactivo o disolvente es el carbonato de dimetilo, de carácter polar y con un punto de ebullición relativamente bajo (90°C). Podría sustituir a sustancias menos favorables para el ambiente, como el sulfato de dimetilo y los halogenuros de metilo, como reactivo para suministrar el grupo metilo en las reacciones:



También se podría utilizar en vez de un reactivo como el fosgeno,  $\text{Cl}-\text{CO}-\text{Cl}$ . No sólo el fosgeno mismo es tóxico; la producción de fosgeno genera  $\text{CCl}_4$  como subproducto indeseable:



El fosgeno se usa extensamente como reactivo en reacciones de importancia comercial, como la formación de plásticos de policarbonato (Figura 18.19 ►):



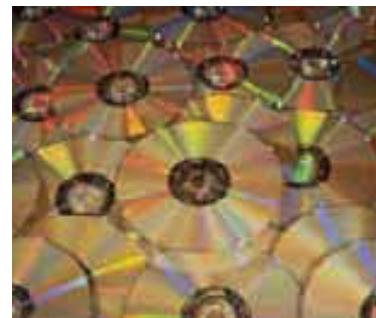
Si se pudiese sustituir el fosgeno por carbonato de dimetilo en las reacciones de este tipo, el subproducto de la reacción sería metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , en vez de  $\text{HCl}$ .

## Otros procesos

En muchos procesos importantes para la sociedad moderna se usan sustancias químicas que no están presentes en la naturaleza. Examinemos brevemente dos de ellos: el lavado en seco y el recubrimiento de las carrocerías de automóvil para prevenir la corrosión, y consideremos las opciones en las que se trabaja para reducir los efectos negativos en el ambiente.

Para el lavado en seco de prendas de vestir se utiliza típicamente un disolvente orgánico clorado como el tetracloroetileno ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ), que puede causar cáncer en los seres humanos. El uso extendido de éste y otros disolventes afines en el lavado en seco, limpieza de metales y otros procesos industriales ha contaminado las aguas freáticas en ciertas zonas. Se están comercializando con éxito otros métodos de lavado en seco que utilizan  $\text{CO}_2$  líquido, en conjunto con agentes de limpieza especiales (Figura 18.20 ►).

La carrocería metálica de los autos se recubre extensamente durante su manufactura a fin de prevenir la corrosión. Uno de los pasos clave es la formación por métodos electrolíticos de una capa de iones metálicos que crea una interfase entre la



▲ Figura 18.19 Estos CD se fabrican de policarbonato Lexan<sup>MR</sup>.



▲ Figura 18.20 Este aparato para lavado en seco emplea  $\text{CO}_2$  supercrítico como disolvente.

► **Figura 18.21** Esta carrocería de automóvil recibe un revestimiento protector contra la corrosión que contiene itrio en vez de plomo.

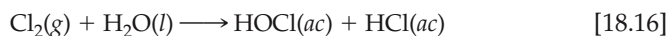


carrocería del vehículo y los revestimientos poliméricos que sirven como capa base para la pintura. En el pasado, el plomo ha sido un metal de elección como ingrediente de la mezcla de galvanoplastia. Sin embargo, el plomo es sumamente tóxico, por lo que su uso en otras pinturas y revestimientos ha sido prácticamente eliminado. La PPG Industries, Inc., un importante productor de revestimientos para automóvil, ha perfeccionado un sustituto del plomo relativamente no tóxico, de hidróxido de itrio (Figura 18.21 ▲). Durante un calentamiento subsiguiente de este revestimiento, el hidróxido se transforma en el óxido y produce un revestimiento insoluble semejante a la cerámica.

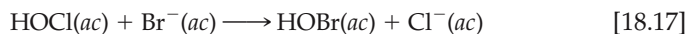
### Purificación del agua

El acceso al agua limpia es indispensable para el funcionamiento de una sociedad estable y próspera. Hemos visto en la sección precedente que la desinfección del agua es una etapa importante del tratamiento del agua para consumo humano. La desinfección del agua es una de las más importantes innovaciones en materia de salud pública en la historia de la humanidad. Ha reducido espectacularmente la incidencia de enfermedades bacterianas transmitidas por el agua, como cólera y tifo, pero este beneficio tiene un precio.

En 1974, científicos de Europa y de Estados Unidos descubrieron que la cloración del agua genera un grupo de subproductos que habían pasado inadvertidos hasta entonces. Estos subproductos se llaman *trihalometanos* (THM) porque todos ellos tienen un átomo de carbono y tres átomos de halógeno:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$  y  $\text{CHBr}_3$ . Éstas y muchas otras sustancias orgánicas que contienen cloro y bromo son producto de la reacción del cloro acuoso con materiales orgánicos presentes en casi todas las aguas naturales, así como con sustancias que son productos secundarios de la actividad humana. Recuérdese que el cloro se disuelve en agua para formar  $\text{HOCl}$ , que es el agente oxidante activo  $\infty$  (Sección 7.8):



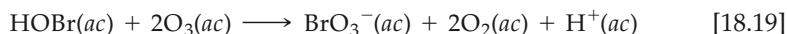
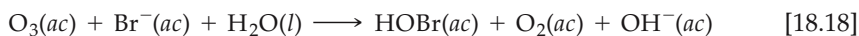
A su vez, el  $\text{HOCl}$  reacciona con las sustancias orgánicas y forma los THMs. El bromo se introduce debido a la reacción del  $\text{HOCl}$  con ion bromuro disuelto:



El  $\text{HOBr}(ac)$  halogena las sustancias orgánicas de forma análoga al  $\text{HOCl}(ac)$ .

Algunos THMs y otras sustancias orgánicas halogenadas son probables carcinógenos, otras interfieren el sistema endocrino del organismo. En consecuencia, la

Organización Mundial de la Salud y la EPA han impuesto límites de concentración de 100 a 200  $\mu\text{g/L}$  (0.10 a 0.20 ppm) a la cantidad total de estas sustancias en el agua potable. La meta es reducir los niveles de THM y sustancias afines en el abasto de agua potable preservando al mismo tiempo la eficacia antibacteriana del tratamiento del agua. En ciertos casos la simple reducción de la concentración de cloro puede proporcionar una desinfección adecuada y disminuir al mismo tiempo la concentración de los THMs que se forman. Otros agentes oxidantes alternativos, como el ozono ( $\text{O}_3$ ) o el dióxido de cloro, producen menos sustancias halogenadas, pero tienen desventajas propias. Todos son capaces de oxidar el bromuro acuoso, como se muestra, por ejemplo, en el caso del ozono:



Como hemos visto, el  $\text{HOBr}(ac)$  es capaz de reaccionar con las sustancias orgánicas disueltas para formar compuestos orgánicos halogenados. Además, en ensayos con animales se ha demostrado que el ion bromato causa cáncer.

Por ahora no parece haber soluciones totalmente satisfactorias para sustituir la cloración. El riesgo de cáncer debido a los THMs y sustancias afines en el agua municipal es muy pequeño, sin embargo, en comparación con los riesgos que presentan el cólera, el tifo y los trastornos gastrointestinales provocados por el agua no tratada. Si el abasto de agua es más limpio desde un principio, se necesita menos desinfectante; de este modo se reduce el peligro de contaminación debido a la desinfección. Una vez formados los THMs, su concentración en el abasto de agua se puede reducir por aereación porque los THMs son más volátiles que el agua. También se pueden eliminar por adsorción en carbón activado u otros adsorbentes, aunque estos procedimientos son costosos.

#### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO: Asociación de conceptos

(a) Los ácidos de la lluvia ácida o de otras fuentes no representan una amenaza para los lagos de zonas donde la roca es de piedra caliza (carbonato de calcio), la cual neutraliza el exceso de ácido. Sin embargo, donde la roca es de granito no hay neutralización. ¿Cómo neutraliza el ácido la piedra caliza? (b) El agua ácida se puede tratar con sustancias básicas para aumentar el pH, aunque un procedimiento de este tipo es sólo un remedio temporal. Calcule la masa mínima de cal,  $\text{CaO}$ , que se necesita para ajustar el pH de un lago pequeño ( $4.0 \times 10^9$  L) de 5.0 a 6.5. ¿Por qué podría ser necesario agregar más cal?

**Solución** (a) El ion carbonato, que es el anión de un ácido débil, es básico.  $\infty$  (Secciones 16.2 y 16.7) Por tanto, el ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , reacciona con el  $\text{H}^+(ac)$ . Si la concentración de  $\text{H}^+(ac)$  es pequeña, el producto principal es el ion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ . Si la concentración de  $\text{H}^+(ac)$  es más alta, en cambio, se forma  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\infty$  (Sección 4.3)

(b) Las concentraciones inicial y final de  $\text{H}^+(ac)$  en el lago se obtienen de los valores de pH:

$$[\text{H}^+]_{\text{inicial}} = 10^{-5.0} = 1 \times 10^{-5} \text{ M} \text{ y } [\text{H}^+]_{\text{final}} = 10^{-6.5} = 3 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Con base en el volumen del lago, se calcula el número de moles de  $\text{H}^+(ac)$  que corresponde a ambos valores de pH:

$$(1 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(4.0 \times 10^9 \text{ L}) = 4 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$(3 \times 10^{-7} \text{ mol/L})(4.0 \times 10^9 \text{ L}) = 1 \times 10^3 \text{ mol}$$

Así pues, el cambio en la cantidad de  $\text{H}^+(ac)$  es de  $4 \times 10^4 \text{ mol} - 1 \times 10^3 \text{ mol} \approx 4 \times 10^4 \text{ mol}$ .

Supongamos que todo el ácido del lago está totalmente disociado, de modo que sólo es necesario neutralizar el  $\text{H}^+(ac)$  libre medido por el pH. Habrá que neutralizar al menos esa cantidad de ácido, aunque puede haber mucho más ácido en el lago.

El ion óxido del CaO es muy básico. ∞ (Sección 16.5) En la reacción de neutralización un mol de  $O^{2-}$  reacciona con dos moles de  $H^+$  para formar  $H_2O$ . Por tanto,  $2.9 \times 10^4$  mol de  $H^+$  requieren la siguiente cantidad en gramos de CaO:

$$(4 \times 10^4 \text{ mol } H^+) \left( \frac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ mol } H^+} \right) \left( \frac{56.1 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} \right) = 1 \times 10^6 \text{ g CaO.}$$

Esto representa una tonelada de CaO. Esto no sería muy costoso porque el CaO es una base económica que se vende a menos de 100 dólares la tonelada si se adquiere en grandes cantidades. Sin embargo, la cantidad de CaO que hemos calculado es el mínimo absoluto que se necesita porque es probable que haya ácidos débiles en el agua que también es necesario neutralizar. Este procedimiento de adición de cal se ha empleado para ajustar el pH de algunos lagos pequeños dentro de los límites que los peces necesitan para vivir. El lago de este ejemplo tendría aproximadamente 1.6 km de largo, más o menos la misma anchura y una profundidad promedio de 6 m.

## Resumen y términos clave

**Secciones 18.1 y 18.2** En estas secciones se examinaron las propiedades físicas y químicas de la atmósfera terrestre. Las complejas variaciones térmicas de la atmósfera dan origen a cuatro regiones, cada una con propiedades características. La más baja de estas regiones, la **troposfera**, se extiende desde la superficie hasta una altitud de aproximadamente 12 km. Arriba de la troposfera, en orden de altitud creciente, están la **estratosfera**, la mesosfera y la termosfera. En los límites superiores de la atmósfera sólo las especies químicas más simples sobreviven al bombardeo de partículas y radiación de alta energía provenientes del Sol. El peso molecular medio de la atmósfera a grandes altitudes es menor que en la superficie terrestre porque los átomos y moléculas más ligeros se difunden hacia arriba y a causa de la **fotodisociación**, que es la ruptura de enlaces de moléculas debida a la absorción de luz. La absorción de radiación también origina la formación de iones por **fotoionización**.

**Sección 18.3** La reacción entre oxígeno atómico y  $O_2$  produce ozono en las capas altas de la atmósfera. El ozono mismo se descompone por absorción de un fotón o al reaccionar con una especie activa como NO. Los **clorofluorocarbonos** sufren fotodisociación en la estratosfera y forman cloro atómico, que es capaz de destruir catalíticamente el ozono. Una notoria reducción del nivel de ozono en la atmósfera superior tendría serias consecuencias adversas porque la capa de ozono suprime por filtración ciertas longitudes de onda de luz ultravioleta que no elimina ningún otro componente atmosférico.

**Sección 18.4** En la troposfera la química de los componentes traza de la atmósfera es de primordial importancia. Muchos de estos componentes secundarios son contaminantes. El dióxido de azufre es uno de los ejemplos más nocivos y extendidos. Se oxida en el aire para formar trióxido de azufre, el cual forma ácido sulfúrico al disolverse en el agua. Los óxidos de azufre son de los principales contribuyentes a la **lluvia ácida**. Un método para prevenir el escape de  $SO_2$  de las actividades

industriales consiste en hacer reaccionar el  $SO_2$  con CaO para formar sulfito de calcio ( $CaSO_3$ ).

El monóxido de carbono se encuentra en altas concentraciones en el escape de los motores de automóvil y en el humo de los cigarrillos. El CO representa un peligro para la salud porque forma un fuerte enlace con la **hemoglobina** y reduce así la capacidad de la sangre para transportar oxígeno desde los pulmones.

El **smog fotoquímico** es una compleja mezcla de componentes en la que los óxidos de nitrógeno y el ozono desempeñan importantes papeles. Los componentes del smog se generan principalmente en los motores de automóvil, y el control del smog consiste en gran medida en regular las emisiones de los autos.

El dióxido de carbono y el agua son los principales componentes de la atmósfera que absorben fuertemente la radiación infrarroja. Por consiguiente, el  $CO_2$  y el  $H_2O$  son fundamentales para mantener la temperatura del planeta. Las concentraciones de  $CO_2$  y otros de los llamados "gases de invernadero" en la atmósfera ejercen, por tanto, una importante influencia en el clima mundial. Como resultado de la extensa quema de combustibles fósiles (hulla, petróleo y gas natural), el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera aumenta continuamente.

**Sección 18.5** El agua de mar contiene alrededor de 3.5% en masa de sales disueltas y se dice que tiene una **salinidad** de 35. Debido a que casi toda el agua del planeta está en los océanos, es probable que en un momento dado los seres humanos recurran a los mares para obtener agua dulce. La **desalinización** es la eliminación de sales disueltas del agua de mar o del agua salobre a fin de hacerla apropiada para el consumo humano. La desalación se consigue por destilación o por **ósmosis inversa**.

**Sección 18.6** El agua dulce contiene muchas sustancias disueltas, entre ellas oxígeno, que es necesario para los peces y otras formas de vida acuática. Las sustancias que las bacterias

descomponen se describen como **biodegradables**. Debido a que la oxidación de sustancias biodegradables por bacterias aerobias consume oxígeno, estas sustancias se conocen como residuos que demandan oxígeno. La presencia en el agua de un exceso de residuos que demandan oxígeno puede agotar el oxígeno disuelto a un grado suficiente para matar a los peces y producir olores desagradables. Los nutrientes de las plantas contribuyen al problema porque estimulan el crecimiento de plantas que, al morir, se convierten en residuos que demandan oxígeno.

El agua de las fuentes de agua dulce disponibles puede requerir tratamiento antes de destinarla a usos domésticos. Las diversas etapas que se aplican en el tratamiento de aguas municipales incluyen filtración gruesa, sedimentación, filtración en arena, aereación, esterilización y a veces ablandamiento. El ablandamiento del agua es necesario cuando ésta contiene

iones como  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , que reaccionan con el jabón para formar nata de jabón. El agua que contiene iones de este tipo se conoce como **agua dura**. En ocasiones se emplea el **proceso de cal-carbonato**, que consiste en agregar  $CaO$  y  $Na_2CO_3$  al agua dura, en el ablandamiento de aguas municipales en gran escala. En las viviendas individuales habitualmente se recurre al **intercambio de iones**, un proceso por el que los iones de agua dura se intercambian por iones  $Na^+$ .

**Sección 18.7** La iniciativa de la **química verde** promueve la creación y aplicación de productos y procesos químicos compatibles con la salud humana y que contribuyan a preservar el ambiente. Los campos donde la química verde puede mejorar la calidad ambiental incluyen la selección de disolventes y reactivos para las reacciones químicas, la invención de otros procesos y las mejoras a los sistemas y prácticas existentes.

## Ejercicios

### La atmósfera terrestre

- 18.1** (a) ¿Cuál es la base primordial de la división de la atmósfera en diferentes regiones? (b) Nombre las regiones de la atmósfera, indicando el intervalo de altitud de cada una.
- 18.2** (a) ¿Qué nombre se da a la frontera entre la troposfera y la estratosfera? (b) ¿Cómo se determinan las fronteras entre las regiones de la atmósfera? (c) Explique por qué la estratosfera, con un espesor de más de 32 km, tiene una masa total menor que la troposfera, cuyo espesor es de menos de 16 km.
- 18.3** La concentración de ozono que se ha medido en la ciudad de México es de 0.37 ppm. Calcule la presión parcial de ozono a esta concentración si la presión atmosférica es de 650 torr.

- 18.4** Con base en los datos de la tabla 18.1 calcule las presiones parciales de dióxido de carbono y argón cuando la presión atmosférica total es de 98.6 kPa.
- 18.5** La concentración promedio estimada de monóxido de carbono en el aire de Estados Unidos en 1991 fue de 6.0 ppm. Calcule el número de moléculas de CO en 1.0 L de este aire a una presión de 745 torr y a una temperatura de 17°C.
- 18.6** (a) Con base en los datos de la tabla 18.1, ¿cuál es la concentración de neón en la atmósfera en ppm? (b) ¿Cuál es la concentración de neón en la atmósfera en moléculas por L, suponiendo una presión atmosférica de 743 torr y una temperatura de 295°C?

### La atmósfera superior: ozono

- 18.7** La energía de disociación típica de un enlace carbonobromo es de alrededor de 210 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda máxima de los fotones capaces de disociar el enlace C—Br?
- 18.8** En el  $CF_3Cl$  la energía de disociación del enlace C—Cl es de 339 kJ/mol. En el  $CCl_4$  la energía de disociación del enlace C—Cl es de 293 kJ/mol. ¿Cuál es el intervalo de longitud de onda de los fotones capaces de romper un enlace C—Cl en una molécula pero no en la otra?
- 18.9** Explique, con base en las necesidades de energía, por qué la fotodisociación del oxígeno es más importante que su fotoionización a altitudes por debajo de 90 km.
- 18.10** Cite dos razones por las que la fotodisociación del  $N_2$  es un proceso relativamente poco importante en comparación con la fotodisociación del  $O_2$ .
- 18.11** (a) ¿Por qué es más alta la temperatura de la estratosfera cerca de la estratopausa que en la tropopausa? (b) Explique cómo se forma ozono en la estratosfera.
- 18.12** (a) ¿Cuál es el mecanismo principal de generación de átomos de oxígeno a una altitud de 120 km? (b) ¿Por qué los átomos de oxígeno existen durante más tiempo a una altitud de 120 km que a una de 50 km? (c) En la superficie terrestre, ¿cuál es la trascendencia biológica de la capa estratosférica de ozono?
- 18.13** ¿Qué es un hidrofluorocarbono? ¿Por qué son estos compuestos potencialmente menos dañinos para la capa de ozono que los CFC?
- 18.14** Dibuje la estructura de Lewis del clorofluorocarbono CFC-11,  $CFCl_3$ . ¿Qué características químicas de esta sustancia le permiten agotar efectivamente el ozono atmosférico?
- 18.15** (a) ¿Por qué el flúor presente en los clorofluorocarbonos no participa en el agotamiento de la capa de ozono? (b) ¿Cuáles son las formas químicas en las que existe el cloro en la estratosfera luego de la ruptura del enlace carbono-cloro?
- 18.16** ¿Esperaría usted que la sustancia  $CFBr_3$  fuese eficaz para agotar la capa de ozono, suponiendo que está presente en la estratosfera? Explique su respuesta.



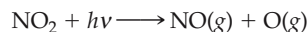
## Química de la troposfera

- 18.17** ¿Cuáles son los principales efectos adversos para la salud de cada uno de los contaminantes siguientes? (a) CO; (b) SO<sub>2</sub>; (c) O<sub>3</sub>
- 18.18** Compare las concentraciones típicas de CO, SO<sub>2</sub> y NO en el aire no contaminado (Tabla 18.3) y en el aire urbano (Tabla 18.4), e indique en cada caso al menos una posible fuente de los altos valores de la tabla 18.4.
- 18.19** Con respecto a cada uno de los gases siguientes, elabore una lista de fuentes naturales conocidas o posibles: (a) CH<sub>4</sub>; (b) SO<sub>2</sub>; (c) NO; (d) CO.
- 18.20** ¿Por qué es ácida por naturaleza la precipitación pluvial, incluso en ausencia de gases contaminantes como el SO<sub>3</sub>?
- 18.21** (a) Formule una ecuación química que describa el ataque de la lluvia ácida a la piedra caliza, CaCO<sub>3</sub>. (b) Si se trata-se de una escultura de piedra caliza para formar una capa superficial de sulfato de calcio, ¿ayudaría esto a retardar los efectos de la lluvia ácida? Explique su respuesta.
- 18.22** La primera etapa de la corrosión del hierro en la atmósfera es su oxidación a Fe<sup>2+</sup>. (a) Escriba una ecuación química balanceada para mostrar la reacción del hierro con la lluvia ácida. (b) ¿Sería de esperar que ocurriese una reacción del mismo tipo en una superficie de plata? Explique su respuesta.
- 18.23** Los combustibles para automóvil a base de alcohol originan la producción de formaldehído (CH<sub>2</sub>O) en los gases de escape. El formaldehído sufre fotodisociación y contribuye así al smog fotoquímico:



La longitud de onda máxima de la luz capaz de provocar esta reacción es de 335 nm. (a) ¿En qué parte del espectro electromagnético se encuentra la luz de esta longitud de onda? (b) ¿Cuál es la energía máxima, en kJ/mol, de un enlace que puede ser roto por la absorción de un fotón de luz de 335 nm? (c) Compare su respuesta del inciso (b) con el valor apropiado de la tabla 8.4. ¿Qué concluye usted acerca de la energía del enlace C—H del formaldehído?

**18.24** Una importante reacción en la formación del smog fotoquímico es la fotodisociación de NO<sub>2</sub>:



La longitud de onda máxima capaz de provocar esta reacción es de 420 nm. (a) ¿En qué parte del espectro electromagnético se encuentra la luz de esta longitud de onda? (b) ¿Cuál es la energía máxima, en kJ/mol, de un enlace que puede ser roto por la absorción de un fotón de luz de 420 nm?

- 18.25** Explique por qué las crecientes concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera influyen en la cantidad de energía que escapa de la Tierra, pero no en la cantidad que entra proveniente del Sol.
- 18.26** (a) Con respecto a la absorción de energía radiante, ¿qué distingue a un gas de invernadero de los gases que no son de este tipo? (b) El CH<sub>4</sub> es un gas de invernadero, pero no el Ar. ¿Cómo podría explicar la estructura molecular del CH<sub>4</sub> el hecho de que sea un gas de invernadero?

## El océano terrestre

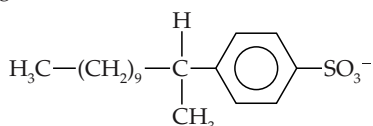
- 18.27** ¿Cuál es la molaridad de Na<sup>+</sup> en una disolución de NaCl cuya salinidad es de 5.3 si la disolución tiene una densidad de 1.03 g/mL?
- 18.28** El fósforo está presente en el agua de mar en proporción de 0.07 ppm en masa. Si el fósforo se encuentra en forma de fosfato, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, calcule la concentración molar correspondiente de fosfato.
- 18.29** Una primera etapa de la recuperación de magnesio del agua de mar es la precipitación de Mg(OH)<sub>2</sub> con CaO:
- $$\text{Mg}^{2+}(ac) + \text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(s) + \text{Ca}^{2+}(ac)$$
- ¿Qué masa de CaO se necesita para precipitar 5.0 × 10<sup>6</sup> g de Mg(OH)<sub>2</sub>?
- 18.30** Suponiendo una eficiencia de recuperación de 10%, ¿cuántos litros de agua de mar es necesario procesar para obtener 10<sup>8</sup> kg de bromo en un proceso comercial de

producción, si se supone la concentración de ion bromuro citada en la tabla 18.6?

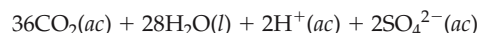
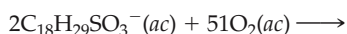
- [18.31]** Suponga que se desea aplicar la ósmosis inversa para reducir el contenido de sal de un agua salobre con una concentración total de sales 0.22 M a un valor de 0.01 M, a fin de poder aprovecharla para consumo humano. ¿Cuál es la presión mínima que es necesario aplicar en los permeadores (Figura 18.14) para alcanzar esta meta, suponiendo que el proceso se lleva a cabo a 298 K? [Pista: Consulte la Sección 13.5.]
- [18.32]** Suponga que un aparato portátil de ósmosis inversa como el que se muestra en la figura 18.15 trabaja con agua de mar, cuyas concentraciones de iones componentes se enumeran en la tabla 18.6, y que el agua desalinada que sale de él tiene una molaridad efectiva de 0.02 M. ¿Qué presión mínima se debe aplicar por bombeo manual a 305 K para que se lleve a cabo la ósmosis inversa? [Pista: Consulte la Sección 13.5.]

## Agua dulce

- 18.33** Enumere los productos comunes que se forman cuando un material orgánico que contiene los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno se descompone (a) en condiciones aerobias; (b) en condiciones anaerobias.
- 18.34** (a) Explique por qué la concentración de oxígeno disuelto en el agua dulce es un importante indicador de la calidad del agua. (b) ¿Cómo influye un aumento de temperatura en la solubilidad del oxígeno en agua?
- 18.35** El anión orgánico siguiente se encuentra en casi todos los detergentes:



Suponga que el anión sufre descomposición aerobia como sigue:



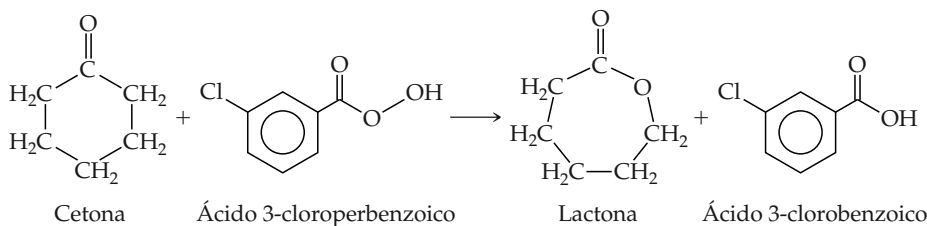
¿Qué masa total de O<sub>2</sub> se necesita para biodegradar 1.0 g de esta sustancia?

- 18.36** La masa promedio diaria de O<sub>2</sub> que consumen las aguas negras que se descargan en Estados Unidos es de 59 g por persona. ¿Cuántos litros de agua con 9 ppm de O<sub>2</sub> quedan totalmente privados de oxígeno en 1 día por una población de 85,000 personas?
- 18.37** Formule una ecuación química balanceada para describir cómo se eliminan los iones magnesio en el tratamiento de aguas por adición de cal hidratada, Ca(OH)<sub>2</sub>.

- 18.38 (a)** ¿A cuáles de las especies siguientes podría deberse la dureza de un abasto de agua?  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+$ ; **(b)** ¿Qué propiedades de un ion determinan si contribuye o no a la dureza del agua?
- 18.39** ¿Cuántos moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se deben agregar para ablandar  $1.0 \times 10^3$  L de agua en la que  $[\text{Ca}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-4}$  M y  $[\text{HCO}_3^-] = 7.0 \times 10^{-4}$  M?
- 18.40** La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en un abasto de agua en particular es de  $5.7 \times 10^{-3}$  M. La concentración de ion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , en la misma agua es de  $1.7 \times 10^{-3}$  M. ¿Qué masa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se debe agregar a  $5.0 \times 10^7$  L de esta agua para reducir el nivel de  $\text{Ca}^{2+}$  al 20% de su nivel original?
- 18.41** ¿Con qué propósito se agrega  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  al agua ligeramente básica en el curso de un tratamiento del agua?
- 18.42** Se suele emplear sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) como coagulante en la purificación del agua. La sal de hierro(II) se disuelve en el agua por purificar, donde el oxígeno disuelto la oxida luego al estado de hierro(III), con lo cual se forma  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gelatinoso, suponiendo que el pH esté arriba de aproximadamente 6. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  por el oxígeno disuelto, y de la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  por reacción del  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$  con  $\text{HCO}_3^-(\text{ac})$ .

### Química verde

- 18.43** Uno de los principios de la química verde es que es mejor prevenir la formación de residuos que limpiarlos una vez que se han formado. ¿Qué relación existe, en su caso, entre este principio y la eficiencia en el uso de la energía?
- 18.44** Comente cómo pueden los catalizadores aumentar la eficiencia de los procesos en cuanto a consumo de energía.
- 18.45** Explique por qué el uso de carbonato de dimetilo en vez de fosgeno es congruente con el primer principio de la química verde, el cual afirma que es mejor evitar la producción de residuos que hallar formas de limpiarlos una vez generados.
- 18.46** La reacción de Baeyer-Villiger es una reacción orgánica clásica de oxidación para convertir cetonas en lactonas, como en el ejemplo que sigue:



Esta reacción se utiliza en la manufactura de plásticos y productos farmacéuticos. Sin embargo, el ácido 3-cloroperbenzoico presenta cierta sensibilidad a los choques y es propenso a estallar. Además, el ácido 3-clorobenzoico es un producto residual. Se trabaja en otro proceso que emplea peróxido de hidrógeno y un catalizador consistente en estaño depositado dentro de un soporte sólido. El catalizador se recupera fácilmente de la mezcla de reacción. **(a)** ¿Cuál esperaría usted que fuese el otro producto de oxidación de la cetona a lactona con peróxido de hidrógeno? **(b)** ¿Qué principios de la química verde se aplican al utilizar el proceso propuesto?

### Ejercicios adicionales

- 18.47** Un amigo suyo ha leído recientemente acerca de los siguientes conceptos en artículos periodísticos y le gustaría saber de qué se trata: **(a)** lluvia ácida; **(b)** gas de invernadero; **(c)** smog fotoquímico; **(d)** agotamiento del ozono. Proporcione una explicación breve de cada término e identifique una o dos de las sustancias químicas asociadas a él.
- 18.48** Suponga que en otro planeta la atmósfera se compone de 17% de Ar, 38% de  $\text{CH}_4$  y 45% de  $\text{O}_2$ . ¿Cuál es la masa molar media en la superficie? ¿Cuál es la masa molar media a la altitud a la que todo el  $\text{O}_2$  se fotodisocia?
- 18.49** Si en promedio una molécula de  $\text{O}_3$  "vive" sólo de 100 a 200 segundos en la estratosfera antes de disociarse, ¿cómo es que el  $\text{O}_3$  brinda protección contra la radiación ultravioleta?
- 18.50** Muestre cómo se pueden sumar las ecuaciones 18.7 y 18.9 para dar la ecuación 18.10. (Puede ser necesario multiplicar una de las reacciones por un factor para que se sumen correctamente.)
- 18.51** Los halones son fluorocarbonos que contienen bromo, como el  $\text{CBrF}_3$ . Se usan extensamente como agentes espumantes para combatir incendios. Al igual que los CFC, los halones son muy poco reactivos y con el tiempo llegan a difundirse en la estratosfera. **(a)** Con base en los datos de la tabla 8.4, ¿esperaría usted que hubiese fotodisociación de átomos de Br en la estratosfera? **(b)** Proponga un mecanismo por el que la presencia de halones en la estratosfera pudiese provocar el agotamiento del ozono estratosférico.
- [18.52]** El radical hidroxilo, OH, se forma a altitudes bajas por la reacción de átomos de oxígeno excitados con agua:
- $$\text{O}^*(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{OH}(\text{g})$$
- Una vez producido, el radical hidroxilo es muy reactivo. Explique por qué cada una de las series de reacciones siguientes tiene un efecto en la contaminación de la troposfera:
- (a)**  $\text{OH} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$   
**(b)**  $\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{OOH}$   
 $\text{OOH} + \text{NO} \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$



- 18.53** Con base en el principio de Le Châtelier, explique por qué la constante de equilibrio de la formación de NO a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  aumenta con la temperatura, en tanto que la constante de equilibrio de la formación de  $\text{NO}_2$  a partir de NO y  $\text{O}_2$  disminuye al aumentar la temperatura.
- 18.54** La afinidad del monóxido de carbono por la hemoglobina es aproximadamente 210 veces mayor que la del  $\text{O}_2$ . Suponga que una persona inhala aire que contiene 112 ppm de CO. Si toda la hemoglobina que sale de los pulmones transporta ya sea oxígeno o CO, calcule la fracción que está en forma de carboxihemoglobina.
- 18.55** El gas natural se compone principalmente de metano,  $\text{CH}_4(\text{g})$ . **(a)** Escriba una ecuación química balanceada de la combustión completa del metano para producir  $\text{CO}_2(\text{g})$  como único producto que contiene carbono. **(b)** Escriba una ecuación química balanceada de la combustión incompleta del metano para producir  $\text{CO}(\text{g})$  como único producto que contiene carbono. **(c)** A  $25^\circ\text{C}$  y a una presión de 1 atm, ¿cuál es la cantidad mínima de aire seco que se necesita para transformar totalmente 1.0 L de  $\text{CH}_4(\text{g})$  en  $\text{CO}_2(\text{g})$ ? Se ha utilizado gas natural junto con un catalizador para eliminar el NO y el  $\text{NO}_2$  de una corriente de gas industrial. ¿Cuáles son los productos probables de las reacciones del  $\text{CH}_4$  con NO y  $\text{NO}_2$  en esas condiciones?
- 18.56** Una de las posibles consecuencias del calentamiento global es un aumento en la temperatura del agua de los océanos. Los océanos funcionan como un “sumidero” de  $\text{CO}_2$  al disolver grandes cantidades de él. **(a)** ¿Cómo influiría en la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en los océanos un aumento en la temperatura del agua? **(b)** Comente las implicaciones de su respuesta al inciso (a) respecto al problema del calentamiento global.

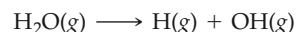
- 18.57** La energía solar que incide en la Tierra alcanza en promedio 169 watts por metro cuadrado. La energía irradiada por la superficie terrestre equivale en promedio a 390 watts por metro cuadrado. Al comparar estos números, cabría esperar que el planeta se enfriase rápidamente; sin embargo, no ocurre así. ¿Por qué?
- 18.58** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de las reacciones siguientes: **(a)** La molécula de óxido nítrico sufre fotodisociación en las capas altas de la atmósfera. **(b)** La molécula de óxido nítrico sufre fotoionización en las capas altas de la atmósfera. **(c)** El óxido nítrico es oxidado por el ozono en la estratosfera. **(d)** El dióxido de nitrógeno se disuelve en agua para formar ácido nítrico y óxido nítrico.
- 18.59** **(a)** Explique por qué precipita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  cuando se agrega ion  $\text{CO}_3^{2-}$  a una disolución que contiene  $\text{Mg}^{2+}$ . **(b)** ¿Precipitará  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  al agregar 4.0 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 1.00 L de una disolución que contiene 125 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ ?
- 18.60** Describa algunos de los pros y contras de usar cloro en vez de ozono como agente desinfectante de abastos municipales de agua.
- 18.61** La tecnología de blanqueo de pulpa actualmente en uso en la industria del papel utiliza cloro como agente oxidante. Desde la perspectiva de la química verde, y dado lo que ha leído en este capítulo, ¿cuáles son los inconvenientes de un proceso de este tipo?
- [18.62]** Se ha señalado recientemente que puede haber más NO en la troposfera en comparación con el pasado debido al uso masivo de compuestos nitrogenados en los fertilizantes. Suponiendo que el NO llega a difundirse con el tiempo en la estratosfera, ¿cómo podría influir esto en las condiciones de vida en la Tierra? Con ayuda del índice de este texto, consulte la química de los óxidos de nitrógeno. ¿Qué rutas químicas podría seguir el NO en la troposfera.

### Ejercicios integrados

- 18.63** La concentración promedio estimada de  $\text{NO}_2$  en el aire de Estados Unidos en 1994 fue de 0.021 ppm. **(a)** Calcule la presión parcial del  $\text{NO}_2$  en una muestra de este aire cuando la presión atmosférica es de 745 torr (99.1 kPa). **(b)** ¿Cuántas moléculas de  $\text{NO}_2$  están presentes en estas condiciones a  $20^\circ\text{C}$  en una habitación que mide  $4.57 \text{ m} \times 4.27 \text{ m} \times 2.44 \text{ m}$ ?
- [18.64]** En 1986 la central termoeléctrica de la compañía Georgia Power en Taylorsville, Georgia, quemó 8,376,726 toneladas de hulla, un récord nacional en aquella época. **(a)** Suponiendo que la hulla contenía 83% de carbono y 2.5% de azufre y que la combustión fue completa, calcule el número de toneladas de dióxido de carbono y de dióxido de azufre producidas por la central durante ese año. **(b)** Si se pudiera eliminar el 55% del  $\text{SO}_2$  por reacción con CaO pulverizado para formar  $\text{CaSO}_3$ , ¿cuántas toneladas de  $\text{CaSO}_3$  se producirían?
- 18.65** El abasto de agua de una ciudad del centro de Estados Unidos tiene las siguientes impurezas: arena gruesa; partículas finamente divididas; ion nitrato; trihalometanos; fósforo disuelto en forma de fosfatos; cepas bacterianas potencialmente nocivas; sustancias orgánicas disueltas. ¿Cuáles de los siguientes procesos o agentes, en su caso, son eficaces para eliminar cada una de estas

impurezas: filtración de la arena gruesa; filtración con carbón activado; aereación; ozonización; precipitación con hidróxido de aluminio?

- 18.66** La concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en la estratosfera es de alrededor de 5 ppm. El  $\text{H}_2\text{O}$  sufre fotodisociación como sigue:



- (a)** Con base en la tabla 8.4, calcule la longitud de onda necesaria para provocar esta disociación. **(b)** El radical hidroxilo, OH, reacciona con el ozono de las dos formas siguientes:



¿Qué reacción global es el resultado de estas dos reacciones elementales? ¿Cuál es el catalizador de la reacción global? Explique su respuesta.

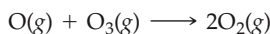
- 18.67** Las entalpías estándar de formación de ClO y de  $\text{ClO}_2$  son de 101 y 102 kJ/mol, respectivamente. Con base en estos datos y en los datos termodinámicos del apéndice C, calcule el cambio global de entalpía de cada etapa del ciclo catalítico siguiente:



¿Cuál es el cambio de entalpía de la reacción global resultante de estas dos etapas?

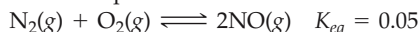
- 18.68** La razón principal del alto costo de la destilación como método para purificar agua es la gran cantidad de energía que se necesita para calentar y vaporizar el agua. **(a)** Con base en la densidad, el calor específico y el calor de vaporización del agua del apéndice B, calcule la cantidad de energía necesaria para evaporar 1 galón de agua que inicialmente está a 20°C. **(b)** Si la energía se obtiene de electricidad que cuesta 0.085 dólares por kwh, calcule su costo. **(c)** Si el agua destilada se vende en las tiendas a 1.26 dólares por galón, ¿qué porcentaje del precio de venta representa el costo de la energía?

- [18.69]** Una reacción que contribuye al agotamiento del ozono en la estratosfera es la reacción directa de los átomos de oxígeno con el ozono:



A 298 K la constante de velocidad de esta reacción es de  $4.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . **(a)** Con base en las unidades de la constante de velocidad, escriba la ecuación de velocidad probable de esta reacción. **(b)** ¿Es de esperar que esta reacción se lleve a cabo en un solo paso elemental? Explique por qué. **(c)** Con base en la magnitud de la constante de velocidad, ¿es de esperar que la energía de activación de esta reacción sea grande, o bien pequeña? Explique su respuesta. **(d)** Use los valores de  $\Delta H_f^\circ$  del apéndice C para estimar el cambio de entalpía de esta reacción. ¿Elevaría o reduciría esta reacción la temperatura de la estratosfera?

- [18.70]** Suponga que forma una mezcla en equilibrio de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}$  a una temperatura de 2400 K



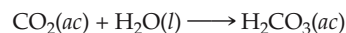
Si la mezcla de reacción original consiste en aire al nivel del mar y a 1.0 atm en un recipiente de 1.0 L, ¿cuál es la

presión parcial de  $\text{NO}$  en el equilibrio a 2400 K? ¿Cuál es la concentración de  $\text{NO}$  en ppm?

- 18.71** El dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es la única especie gaseosa importante de las capas bajas de la atmósfera que absorbe luz visible. **(a)** Escriba la estructura o estructuras de Lewis del  $\text{NO}_2$ . **(b)** ¿Cómo explica esta estructura el hecho de que el  $\text{NO}_2$  se dimeriza para formar  $\text{N}_2\text{O}_4$ ? Con base en lo que pueda hallar en el texto acerca de esta reacción de dimerización, ¿es de esperar que el  $\text{NO}_2$  que se forma en un ambiente urbano esté en forma de dímero? Explique su respuesta. **(c)** ¿Qué productos esperaría usted, en su caso, de la reacción del  $\text{NO}_2$  con  $\text{CO}$ ? **(d)** ¿Es de esperar que el  $\text{NO}_2$  generado en un ambiente urbano emigre a la estratosfera? Explique su respuesta.

- [18.72]** Si el pH de 2.54 cm de precipitación pluvial en 3883 km<sup>2</sup> es de 2.5, ¿cuántos kilogramos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  están presentes, suponiendo que éste es el único ácido que contribuye al pH?

- [18.73]** La constante de la ley de Henry del  $\text{CO}_2$  en agua a 25°C es de  $3.1 \times 10^{-2} \text{ M/atm}$ . **(a)** ¿Cuál es la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua a esta temperatura si la disolución está en contacto con aire a la presión atmosférica normal? **(b)** Suponga que todo este  $\text{CO}_2$  está en forma de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , producto de la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ :



¿Cuál es el pH de esta disolución?

- [18.74]** La precipitación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$ ) se emplea a veces para purificar agua. **(a)** Estime el pH al que se iniciará la precipitación si se agregan 2.0 lb de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 1000 gal de agua. **(b)** ¿Aproximadamente cuántas libras de  $\text{CaO}$  se deben agregar al agua para alcanzar este pH?



## Ejercicios con el CD-ROM

- 18.75** La formación de moléculas de ozono en la estratosfera se muestra en el vídeo **Ozono estratosférico (Stratospheric Ozone, eCapítulo 18.2)**. **(a)** Describa este proceso, incluyendo las ecuaciones que resulten apropiadas. **(b)** Explique por qué el proceso que se describe en el inciso (a) no ocurre en la misma medida en la troposfera que en la estratosfera.
- 18.76** El vídeo **Ozono estratosférico (Stratospheric Ozone, eCapítulo 18.2)** muestra dos formas posibles de disociación de una molécula de ozono. **(a)** Describa ambos procesos. **(b)** ¿Cuál de ellos protege a la Tierra de la radiación dañina?
- 18.77** El vídeo **Destrucción catalítica del ozono estratosférico (Catalytic Destruction of Stratospheric Ozone, eCapítulo 18.3)** muestra cómo el  $\text{NO}$  reduce la concentración de ozono catalizando su descomposición. Con base en el vídeo, describa cómo influiría en la concentración de ozono una concentración mayor de  $\text{NO}_2$  en la estratosfera. Explique su razonamiento y utilice las ecuaciones que considere necesarias.
- 18.78** El vídeo **Los CFC y el ozono estratosférico (CFCs and Stratospheric Ozone, eCapítulo 18.3)** representa los clorofluorocarbonos como moléculas muy estables. **(a)** Si los CFC son tan estables, ¿por qué se les considera como un problema grave en la atmósfera superior? **(b)** Si los países del mundo dejasen por completo de producir CFC, sus efectos en las capas altas de la atmósfera continuarían durante décadas. Explique por qué.
- 18.79** En el ejercicio 18.20 usted explicó por qué la precipitación pluvial es ácida incluso en ausencia de contaminantes, como el  $\text{SO}_2$  gaseoso, y el vídeo **El dióxido de carbono se comporta como un ácido en agua (Carbon Dioxide Behaves as an Acid in Water, eCapítulo 18.4)** muestra cómo el  $\text{CO}_2$  acidifica el agua. Compare las concentraciones atmosféricas típicas (Tabla 18.3) de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{SO}_2$ , que se oxida a  $\text{SO}_3$  en la troposfera. ¿Cuál de estos gases tendría mayor influencia en el pH de la precipitación pluvial? Explique su respuesta.

# Capítulo 19

## Termodinámica química

El ambiente humano moderno representa un enorme ordenamiento de materiales de origen sintético y natural, a un elevado costo en términos de energía.



- 19.1 Procesos espontáneos
- 19.2 Entropía y segunda ley de la termodinámica
- 19.3 Interpretación molecular de la entropía
- 19.4 Cambios de entropía en las reacciones químicas
- 19.5 Energía libre de Gibbs
- 19.6 Energía libre y temperatura
- 19.7 Energía libre y constante de equilibrio

**YA HEMOS EXAMINADO** dos de las preguntas más importantes que los químicos se hacen al idear y tratar de comprender las reacciones químicas: Primero, ¿con qué rapidez avanza la reacción? Segundo, ¿qué tanto avanza la reacción hacia el punto en que sería completa? La primera pregunta se resuelve estudiando la velocidad de reacción, que analizamos en el capítulo 14. La segunda tiene que ver con la constante de equilibrio, que constituyó el foco de atención del capítulo 15. Repasemos brevemente la relación entre estos conceptos.

En el capítulo 14 aprendimos que la velocidad de reacción está gobernada en gran medida por un factor relacionado con la *energía*; a saber, la energía de activación de la reacción. ∞ (Sección 14.5) Cuanto más pequeña es la energía de activación, tanto más rápidamente avanza la reacción. En el capítulo 15 vimos que el equilibrio depende de las velocidades de las reacciones directa e inversa: se alcanza el equilibrio cuando las reacciones opuestas se llevan a cabo a la misma velocidad. ∞ (Sección 15.1) Debido a que las velocidades de reacción están estrechamente ligadas a la energía, es lógico que el equilibrio también dependa de alguna manera de la energía. En este capítulo veremos cuál es la relación entre el equilibrio químico y las energías de los reactivos y productos. Para ello, examinaremos con más profundidad la *termodinámica química*, el campo de la química que explora las relaciones energéticas.

Nuestro primer contacto con la termodinámica se dio en el capítulo 5, donde estudiamos la naturaleza de la energía, la primera ley de la termodinámica y el concepto de entalpía. Recuérdese que, en el caso de una reacción que se lleva a cabo a presión constante, el cambio de entalpía es igual al calor que se transfiere entre el sistema y su entorno. ∞ (Sección 5.3) Como se comentó en el recuadro de “Estrategias en química” de la Sección 5.4, el cambio de entalpía de una reacción es una importante guía respecto a la probabilidad de que la reacción se lleve a cabo. Sin embargo, también se hizo notar que la entalpía no es el *único* factor que gobierna el hecho de que se favorezcan más los reactivos o los productos de una reacción. Por ejemplo, el hielo se derrite a temperatura ambiente no obstante que el proceso es endotérmico. De forma análoga, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  se disuelve con facilidad en agua pese a que  $\Delta H_{\text{disoln}}$  es positivo. ∞ (Sección 13.1) Es evidente que el signo del cambio de entalpía, por sí solo, no basta para indicarnos si una reacción se llevará a cabo.

En este capítulo nos ocuparemos de varios aspectos de la termodinámica química. Veremos que, además de la entalpía, debemos considerar el cambio de *aleatoriedad* o *desorden* que acompaña a una reacción química. Aludimos a esta noción en la Sección 13.1. Por último, aprenderemos a combinar el cambio de entalpía de una reacción con el cambio de aleatoriedad para definir un nuevo tipo de energía que se relaciona directamente con el equilibrio. Para comenzar, presentaremos un nuevo aspecto de nuestro estudio de la termodinámica: la idea de los procesos *espontáneos*.

### ► Lo que veremos ◀

- En este capítulo imprimiremos un sello más formal a la comprensión de que los cambios que ocurren en la Naturaleza tienen un carácter direccional. Avanzan *espontáneamente* en un sentido, pero no en el sentido inverso.
- La función termodinámica *entropía* es una función de estado (como la entalpía y la energía interna) que se puede concebir como una medida del desorden o aleatoriedad.
- La *segunda ley de la termodinámica* nos dice que en todo proceso espontáneo la entropía neta del universo (sistema + entorno) aumenta.
- La *tercera ley de la termodinámica* establece que la entropía de un sólido cristalino perfecto a 0 K es de cero. A partir de este punto de referencia, y con base en datos experimentales, se calculan las entropías de las sustancias puras a temperaturas por encima del cero absoluto.
- La *energía libre* (o *energía libre de Gibbs*) es una medida de lo alejado que está un sistema respecto al equilibrio. Mide la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de un proceso en particular, y proporciona información acerca del sentido en el que un sistema químico avanzará espontáneamente.
- El cambio de energía libre estándar de una reacción química permite calcular la constante de equilibrio del proceso.



▲ **Figura 19.1** Proceso espontáneo. Esta serie de fotografías tiene un sentido inherente: reconocemos que la fotografía de los huevos rotos fue tomada después de la fotografía de los huevos enteros. El proceso es espontáneo en un sentido, y no espontáneo en el sentido inverso.



▲ **Figura 19.2** La combustión de gas natural (metano) en aire, que produce dióxido de carbono y agua, es un proceso espontáneo una vez que se inicia.

## 19.1 Procesos espontáneos

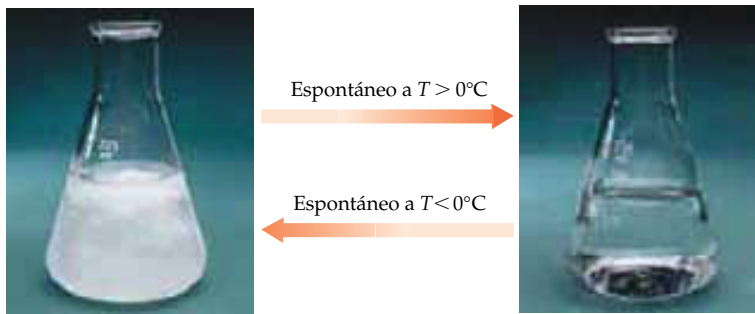
En el capítulo 5 estudiamos la primera ley de la termodinámica, la cual establece que *la energía se conserva*. ∞ (Sección 5.2) En otras palabras, en cualquier proceso no se crea ni se destruye energía, sea que se trate de la caída de un ladrillo, de la fusión de un cubo de hielo o de la combustión de gasolina.\* Se puede transferir energía entre el sistema y su entorno, o bien convertirla de una forma en otra, pero la energía total permanece constante. Expresamos la primera ley de la termodinámica en términos matemáticos como  $\Delta E = q + w$ , donde  $\Delta E$  es el cambio de energía interna de un sistema,  $q$  es el calor absorbido del entorno por el sistema, y  $w$  es el trabajo realizado sobre el sistema por el entorno.

La primera ley nos ayuda a hacer el balance, por así decirlo, del calor intercambiado y del trabajo realizado en un proceso o reacción en particular. Sin embargo, debido a que la energía se conserva no se puede tomar el cambio de energía mismo como criterio de si es favorable que se lleve a cabo el proceso; todo lo que podamos hacer para reducir la energía del sistema elevará la energía del entorno, y viceversa. No obstante, nuestra experiencia nos dice que ciertos procesos ocurren *siempre*, pese a que la energía del universo se conserva. Por ejemplo, el agua que se coloca en un congelador se convierte en hielo. Un clavo lustroso que se deja al aire libre termina por enmohecerse. Al tocar un objeto caliente, se transmite calor al dedo. En todos estos procesos se conserva la energía, tal como debe ser de acuerdo con la primera ley de la termodinámica; sin embargo, se llevan a cabo sin intervención externa; se dice que son **espontáneos**.

Un proceso espontáneo se lleva a cabo en un sentido definido. Por ejemplo, si se deja caer un huevo sobre una superficie dura, se romperá al chocar (Figura 19.1 ◀). Imaginemos ahora que vemos una secuencia de vídeo en la que un huevo roto se eleva del piso y se reconstruye. Habría que concluir que el vídeo está corriendo en reversa: ¡simplemente los huevos rotos no se elevan mágicamente ni se reconstruyen solos! El que un huevo caiga y se rompa es algo espontáneo. Un ejemplo de proceso químico con sentido definido es la combustión del gas natural (metano). Una vez encendido, el gas natural arde en el quemador de la estufa y produce dióxido de carbono y agua (Figura 19.2 ◀). El dióxido de carbono y el agua no se combinan espontáneamente para formar metano de nuevo. La combustión del metano es espontánea. Ninguno de los procesos inversos, la reconstrucción de un huevo o la combinación de dióxido de carbono con agua para formar metano, es espontáneo, pese a que la energía se conserva tanto en el sentido directo como en el inverso. Es evidente que hay algo más, distinto de la energía interna, que determina si un proceso es espontáneo.

La espontaneidad de un proceso puede depender de la temperatura. Considérese, por ejemplo, el proceso endotérmico de fundir hielo a la presión atmosférica. Cuando  $T > 0^\circ\text{C}$ , el hielo se funde espontáneamente; el proceso inverso, la conversión de agua líquida en hielo, no es espontáneo a estas temperaturas. Sin embargo, cuando  $T < 0^\circ\text{C}$ , se cumple lo contrario. El agua líquida se transforma en hielo espontáneamente, y la conversión de hielo en agua *no* es espontánea (Figura 19.3 ▶). ¿Qué ocurre a  $T = 0^\circ\text{C}$ , el punto de fusión normal del hielo? En el punto de fusión normal de una sustancia, las fases sólida y líquida están en equilibrio. ∞ (Sección 11.6) A esta temperatura en particular las dos fases se interconvierten con la misma rapidez, y el proceso no tiene un sentido preferente: los procesos directo e inverso se llevan a cabo con la misma preferencia, y el proceso no es espontáneo ni en uno ni en otro sentido.

\* Tal como aquí se expresa, la primera ley no es aplicable a las reacciones nucleares como las que ocurren en las estrellas o en los reactores nucleares, donde hay interconversión de masa y energía. Estudiaremos los procesos nucleares con más detenimiento en el capítulo 21.



◀ **Figura 19.3** La espontaneidad de un proceso puede depender de la temperatura. A  $T > 0^\circ\text{C}$  el hielo se funde espontáneamente y forma agua líquida. A  $T < 0^\circ\text{C}$  el proceso inverso, la congelación de agua para formar hielo, es espontáneo. A  $T = 0^\circ\text{C}$  los dos estados se hallan en equilibrio y ninguna de las transformaciones ocurre espontáneamente.

### EJERCICIO TIPO 19.1

Prediga si los procesos siguientes son espontáneos tal como se describen, lo son en el sentido inverso o están en equilibrio: (a) Cuando un trozo de metal calentado a  $150^\circ\text{C}$  se pone en agua a  $40^\circ\text{C}$ , el agua se calienta. (b) El agua a temperatura ambiente se descompone en  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ . (c) El vapor de benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ , a una presión de 1 atm se condensa a benceno líquido en el punto de ebullición normal del benceno ( $80.1^\circ\text{C}$ ).

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide juzgar si cada proceso se lleva a cabo espontáneamente en el sentido que se indica, en el sentido inverso, o en ninguno de ellos.

**Resolución:** (a) Este proceso es espontáneo. Siempre que se ponen en contacto dos objetos de diferente temperatura, se transfiere calor del objeto más caliente al más frío.  $\infty$  (Sección 5.1) En este caso se transfiere calor del metal caliente al agua fría. La temperatura final, una vez que el metal y el agua alcanzan la misma temperatura (equilibrio térmico), tiene un valor comprendido entre las temperaturas iniciales del metal y del agua. (b) La experiencia nos dice que este proceso no es espontáneo; por el contrario, el proceso *inverso* (la reacción de  $\text{H}_2$  con  $\text{O}_2$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$ ) es espontáneo una vez iniciado por una chispa o llama (Figura 5.12). (c) Por definición, el punto de ebullición normal es la temperatura a la que el vapor a una presión de 1 atm está en equilibrio con el líquido. Por tanto, se tiene una situación de equilibrio. Ni la condensación del vapor de benceno ni el proceso inverso son espontáneos. Si la temperatura fuera inferior a  $80.1^\circ\text{C}$ , la condensación del vapor de benceno sería espontánea.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

A una presión de 1 atm el  $\text{CO}_2(\text{s})$  (hielo seco) sublima a  $-78^\circ\text{C}$ . ¿Es la transformación de  $\text{CO}_2(\text{s})$  en  $\text{CO}_2(\text{g})$  un proceso espontáneo a  $-100^\circ\text{C}$  y a una presión de 1 atm?

**Respuesta:** No, el proceso inverso es espontáneo a esta temperatura.

## Procesos reversibles e irreversibles

Para comprender mejor por qué ciertos procesos son espontáneos, conviene considerar con más detenimiento de qué modos puede cambiar el estado de un sistema. Recuérdese que magnitudes tales como la temperatura, la energía interna y la entalpía son *funciones de estado*, esto es, propiedades que definen un estado y que no dependen de cómo llega el sistema a ese estado.  $\infty$  (Sección 5.2) Hemos visto además que el calor transferido entre el sistema y el entorno ( $q$ ) y el trabajo realizado por o sobre el sistema ( $w$ ) no son funciones de estado; los valores de  $q$  y  $w$  dependen de la ruta específica que lleva de un estado a otro.

Un **proceso reversible** es un modo especial de modificar el estado de un sistema. En un proceso reversible, el cambio que sufre el sistema se efectúa de tal forma que se puede devolver el sistema a su estado original invirtiendo *exactamente* el cambio. En otras palabras, se puede invertir el cambio sufrido por el sistema sin que haya un cambio neto ni en el sistema ni en el entorno. Como ejemplo de proceso reversible, consideremos una vez más la interconversión del hielo y el agua que se muestra en la figura 19.3. A una presión de 1 atm, el hielo y el agua líquida están en equilibrio el uno con la otra a  $0^\circ\text{C}$ . Imaginemos ahora que fundimos 1 mol de hielo a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm para formar 1 mol de agua líquida a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm. Esto se consigue agregando cierta cantidad de calor del entorno al sistema:  $q = \Delta H_{\text{fus}}$ . Si queremos devolver el sistema a su estado original (hielo a  $0^\circ\text{C}$ ), basta con invertir el procedimiento



Ejercicios con el CD-ROM  
Termita, Triioduro de nitrógeno  
(Thermite, Nitrogen Triiodide)



extrayendo la misma cantidad de calor,  $\Delta H_{\text{fus}}$ , del sistema para transferirlo al entorno.\* Después de invertir el cambio es como si nada hubiese ocurrido; tanto el sistema como el entorno están exactamente como al principio. Es importante entender que hay un solo valor específico de  $q$  que corresponde a cualquier camino *reversible* entre dos estados de un sistema.

Un **proceso irreversible** es aquel que no se puede invertir simplemente para devolver el sistema y su entorno a su estado original. Cuando un sistema cambia por un proceso irreversible, debe seguir un camino diferente (con valores diferentes de  $q$  y  $w$ ) para regresar a su estado original. Por ejemplo, imaginemos un gas en el conjunto de cilindro y émbolo que se muestra en la figura 19.4 ►. Cuando se retira el tabique, el gas se expande espontáneamente hasta llenar el espacio en el que se ha hecho el vacío. Debido a que el gas se expande en un vacío sin una presión externa que se le oponga, no realiza trabajo  $P$ - $V$  sobre el entorno ( $w = 0$ ). ∞ (Sección 5.3) Podemos comprimir el gas a su estado original por medio del émbolo, pero para ello es necesario que el entorno realice trabajo sobre el sistema ( $w > 0$ ). En otras palabras, el camino para devolver el sistema a su estado original requiere un valor diferente de  $w$  (y, por la primera ley de la termodinámica, un valor diferente de  $q$ ) que el ca-

\* En realidad, para que el proceso aquí descrito sea auténticamente reversible, habría que agregar y extraer el calor con lentitud infinita. Todos los procesos reversibles se llevan a cabo con lentitud infinita; por tanto, ningún proceso observable es auténticamente reversible. Se podría hacer la fusión del hielo a  $0^\circ\text{C}$  casi reversible agregando el calor sumamente despacio.



### Una perspectiva más detallada Reversibilidad y trabajo

Si un proceso es espontáneo, se puede usar para realizar trabajo, como cuando quemamos gasolina en el motor de nuestro auto. ¿Se puede usar para realizar trabajo todo el cambio de energía asociado con la combustión de gasolina, o existe algún límite? Los científicos y los ingenieros han estudiado el funcionamiento de los motores teniendo en mente esta pregunta de índole muy práctica.

La cantidad de trabajo que se puede obtener de cualquier proceso espontáneo depende del modo de llevar éste a cabo. Para ilustrar esta idea, consideremos en primer término el sencillo aparato que se muestra en la figura de la página siguiente. Una pesa  $M$  en reposo sobre una plataforma es nuestro sistema. Para simplificar, supongamos que la cuerda y las plataformas carecen de peso, y la polea, de rozamiento. Si no hay una pesa  $m$  que sirva de contrapeso en el lado derecho, la plataforma con la pesa  $M$  caerá al suelo sin realizar trabajo alguno sobre el entorno. La energía potencial que poseía se convierte en su totalidad en energía cinética, la que a su vez se transforma en calor en el momento del impacto.

Supóngase ahora que la pesa compensadora  $m$  es igual a la pesa que está en la plataforma,  $M$ . Si  $M$  se desplaza de la altura  $h$  hasta el suelo, hará que  $m$  se alce desde el suelo hasta la altura  $h$ . Esto significa que el sistema (es decir,  $M$ ) habrá realizado un trabajo sobre el entorno que equivale exactamente a la pérdida de su propia energía potencial al desplazarse de la altura  $h$  al suelo. En este caso nada de la energía que  $M$  poseía inicialmente se convierte en calor. Pero, ¿puede ocurrir en efecto este proceso? Si  $m$  es exactamente igual a  $M$ , no habrá un movimiento espontáneo de  $M$ . Podemos imaginar, sin embargo, que se aplica con extraordinaria lentitud una fuerza infinitesimalmente pequeña para mover las pesas. El proceso hipotético resultante es totalmente *reversible*. El proceso se lleva a cabo de tal modo que se puede devolver el sistema a su estado original invirtiendo *exactamente* el cambio.

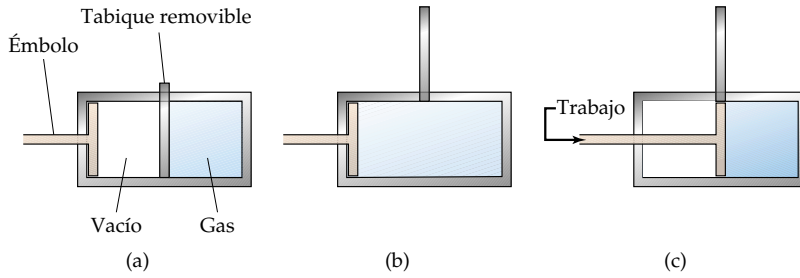
Un cambio reversible produce la cantidad máxima de trabajo que el sistema puede lograr sobre el entorno ( $w_{\text{rev}} = w_{\text{máx}}$ ). Aunque este proceso es hipotético, nos proporciona una meta que permite juzgar la

eficiencia con la que un dispositivo es capaz de convertir energía en trabajo.

Estas ideas son aplicables a otros procesos, como la expansión de un gas. Los gases realizan trabajo cuando se expanden, si empujan contra una presión externa. Imagínese un gas ideal que se expande mientras se mantiene una temperatura constante. (De un proceso que se lleva a cabo a temperatura constante se dice que es *isotérmico*.)

¿Cómo podría ser una expansión isotérmica y reversible de un gas ideal? Se daría sólo si la presión externa que actúa sobre el émbolo equilibra exactamente la presión ejercida por el gas. En estas condiciones, el émbolo no se moverá a menos que imaginemos que la presión externa se reduce de forma infinitamente lenta, permitiendo que la presión del gas confinado se reajuste para mantener el balance de las dos presiones. Este proceso gradual e infinitamente lento, en el que la presión externa y la presión interna están siempre en equilibrio, es reversible. Si se invierte el proceso y se comprime el gas de la misma forma infinitamente lenta, se puede devolver el gas a su volumen original. Asimismo, el ciclo completo de expansión y compresión de este proceso hipotético se logra sin un cambio neto del entorno. *Un proceso es reversible en este sentido termodinámico no sólo porque se puede devolver el sistema a su condición original, sino además porque el ciclo completo se logra sin un cambio asociado del entorno.* Además, todo proceso que no es reversible es irreversible. Debido a que en el mejor de los casos los procesos reales sólo consiguen de modo aproximado el cambio lento, siempre en equilibrio, de los procesos reversibles, todos los procesos reales son irreversibles en alguna medida. Por consiguiente, *todo proceso espontáneo será irreversible*, y aun si se devuelve el sistema a su condición original, el entorno habrá cambiado sin remedio.

Hay todavía otra conclusión importante por sacar de los estudios de los procesos reversibles. En la Sección 5.2 señalamos que ni el calor ni el trabajo son funciones de estado, sino funciones del camino o trayectoria. (Es decir, sus magnitudes dependen de cómo se

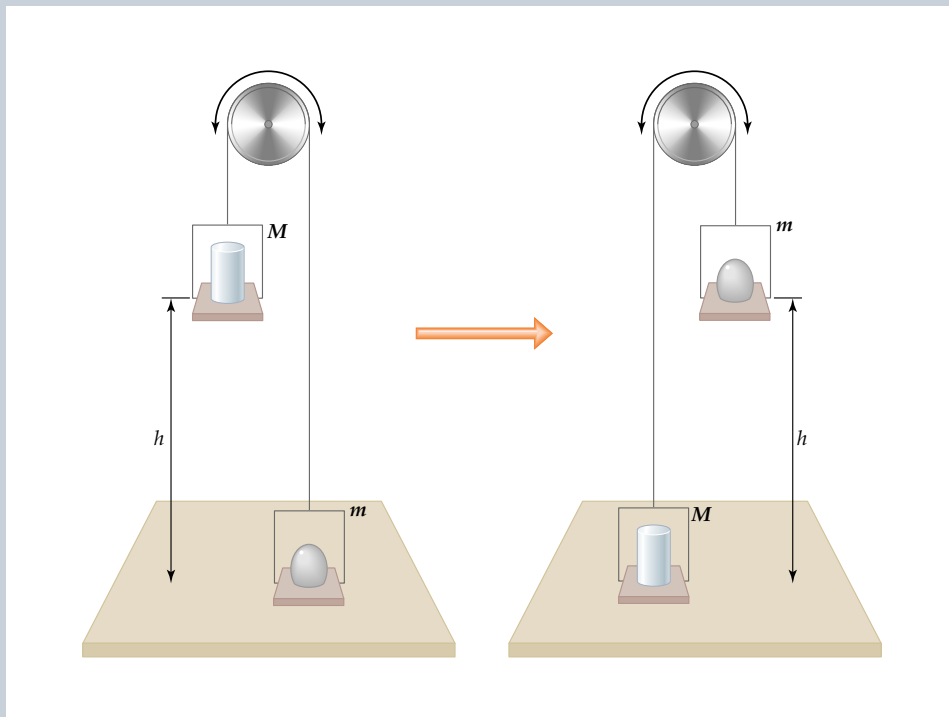


◀ **Figura 19.4** Devolver el sistema a su estado original después de un proceso irreversible modifica el entorno.

En (a) el gas está confinado a la mitad derecha del cilindro por un tabique. Cuando se retira el tabique (b), el gas se expande espontáneamente (irreversiblemente) hasta llenar todo el cilindro. El sistema no realiza trabajo durante esta expansión. En (c) se usa el émbolo para comprimir el gas a su estado original. Para ello es necesario que el entorno realice trabajo sobre el sistema, lo que modifica al entorno para siempre.

mino por el que se modificó inicialmente el sistema. La expansión de un gas en un vacío es un proceso irreversible. Análogamente, la fusión de hielo a temperatura ambiente y la congelación de agua a  $-30^{\circ}\text{C}$  son procesos irreversibles.

El hecho de que el sistema deba seguir un camino diferente para volver al punto de partida no es el único aspecto irreversible de un proceso irreversible. Ya hemos señalado que cuando se invierte un proceso reversible, el sistema y el entorno son devueltos a su condición original. No es éste el caso en un proceso irreversible. Aunque se pueda devolver el sistema a su estado original eligiendo un camino diferente, el entorno habrá cambiado respecto a su condición original. Nada se puede hacer



lleva a cabo el proceso.) El trabajo máximo que se puede lograr (es decir,  $w_{\text{rev}}$ ), sin embargo, tiene un valor único respecto a cualquier cambio específico del sistema. De forma análoga,  $q_{\text{rev}}$ , el calor ganado o perdido por el sistema si el proceso se llevara a cabo reversiblemente, también tiene un valor único respecto a cualquier proceso determinado. Así pues, todo proceso, ya sea que se efectúe reversi-

blemente o no, lleva asociadas a él magnitudes de referencia,  $w_{\text{rev}}$  y  $q_{\text{rev}}$ , que dependen únicamente de los estados inicial y final del sistema. Por tanto,  $w_{\text{rev}}$  y  $q_{\text{rev}}$  son funciones de estado. (Esto no contradice la afirmación previa de que  $q$  y  $w$  no son funciones de estado, porque hemos especificado que  $w_{\text{rev}}$  y  $q_{\text{rev}}$  son los valores que corresponden a una ruta particular y única, la reversible.)

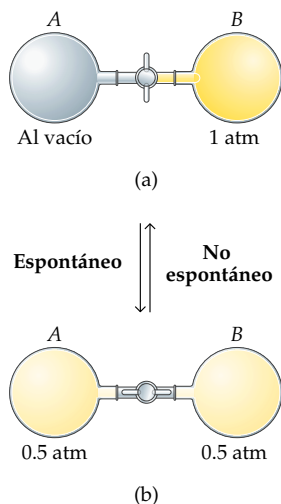
para impedir estos cambios del entorno, pues son un resultado inevitable de los procesos irreversibles. En la Sección 19.2 veremos que estos cambios necesarios del entorno son aspectos importantes de la segunda ley de la termodinámica.

Existe una estrecha relación entre la reversibilidad de un proceso y el hecho de que sea espontáneo o esté en equilibrio. Recuerdese la figura 19.3, en la que se muestra la fusión espontánea del hielo a  $T > 0^\circ\text{C}$  y la congelación espontánea del agua líquida a  $T < 0^\circ\text{C}$ . Estos dos procesos son irreversibles. A  $T = 0^\circ\text{C}$ , el agua y el hielo están en equilibrio, y se transforman en un sentido y otro reversiblemente. Estas observaciones son ejemplos de dos conceptos muy importantes relacionados con los procesos reversibles e irreversibles:

1. Siempre que un sistema químico está en equilibrio, los reactivos y productos se interconvierten *reversiblemente*.
2. En todo proceso espontáneo, el camino que va de reactivos a productos es *irreversible*.

Por último, es importante comprender que el simple hecho de que un proceso sea espontáneo no significa que necesariamente ha de llevarse a cabo a una velocidad observable. Una reacción espontánea puede ser muy rápida, como en el caso de la neutralización ácido-base, o muy lenta, como en el enmohecimiento del hierro. La termodinámica nos dice el *sentido* y la *medida* de una reacción, pero nada indica acerca de su *rapidez*.

¿Qué factores hacen que un proceso sea espontáneo? En el capítulo 5 vimos que el cambio de entalpía de un proceso es un factor importante para determinar si el proceso es favorable. Los procesos en los que la entalpía del sistema disminuye (procesos exotérmicos) tienden a ocurrir espontáneamente. Sin embargo, veremos que no basta considerar sólo el cambio de entalpía de los procesos. La espontaneidad de un proceso depende además de cómo cambia el desorden del sistema durante el proceso. En la Sección 19.2 examinaremos la cuestión del desorden con más detenimiento.



▲ **Figura 19.5** La expansión de un gas ideal en un espacio evacuado es espontánea. En (a) el matraz B contiene un gas ideal a una presión de 1 atm y en el matraz A se ha hecho el vacío. En (b) se ha abierto la llave que comunica los matraces. El gas ideal se expande hasta ocupar los dos matraces, A y B, a una presión de 0.5 atm. El proceso inverso no es espontáneo.

## 19.2 Entropía y segunda ley de la termodinámica

Ya hemos visto varios ejemplos de procesos que se llevan a cabo espontáneamente, algunos de ellos exotérmicos y otros endotérmicos. Para entender por qué ocurren los procesos espontáneos, consideremos la expansión de un gas en un vacío en el nivel molecular.

### Expansión espontánea de un gas

Imaginemos un gas ideal encerrado en un matraz de 1 L a una presión de 1 atm, como se muestra en la figura 19.5 ◀. El matraz se comunica por medio de una llave cerrada con otro matraz de 1 L, en el que se ha hecho el vacío. Supóngase ahora que se abre la llave mientras se mantiene el sistema a temperatura constante. El gas se expandirá espontáneamente dentro del segundo matraz hasta que la presión sea de 0.5 atm en ambos matraces. Durante esta expansión a temperatura constante (*isotérmica*) en un vacío, el gas no realiza trabajo ( $w = 0$ ). Además, debido a que la energía de un gas ideal depende sólo de la temperatura, que es constante durante el proceso,  $\Delta E = 0$  durante la expansión.\* No obstante, el proceso es espontáneo. El proceso inverso, en el que el gas distribuido de forma homogénea entre los dos matraces se desplaza espontáneamente y en su totalidad hacia uno solo de los matraces, es inconcebible. En este proceso inverso, sin embargo, podría no haber transferencia de calor ni efectuarse trabajo alguno. Al igual que en la expansión espontánea del gas,

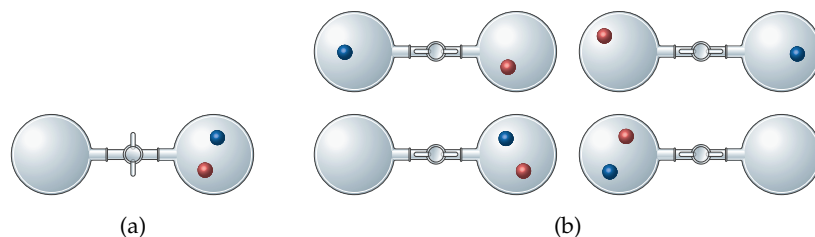
\* En el recuadro de "Una perspectiva más detallada" de la Sección 5.3 aprendimos que  $PV$  tiene unidades de energía. El producto  $PV$  es la energía interna del gas ideal. En el gas ideal,  $PV = nRT$ . Si  $T$  es constante, la expresión del lado derecho de la ecuación es constante. La energía del gas, por tanto, es constante, de modo que si un cambio ocurre a temperatura constante,  $\Delta E$  es cero.

también tendría  $\Delta E = 0$ . (Recuérdese que  $\Delta E$  del proceso inverso es el negativo de  $\Delta E$  del proceso directo:  $\Delta E_{\text{inverso}} = -\Delta E_{\text{directo}} = 0$ .) Es evidente que algún otro factor distinto del calor o el trabajo es importante para que la expansión del gas sea espontánea.

Podemos hacernos una idea de por qué la expansión del gas es espontánea visualizando el gas como un conjunto de partículas con constante movimiento, como lo hicimos al analizar la teoría cinética molecular de los gases.  $\infty$  (Sección 10.7) Cuando se abre la llave, se puede ver la expansión del gas como el resultado último del movimiento aleatorio de las moléculas de gas en todo el volumen ampliado. Examinemos esta idea con un poco más de detenimiento. Supongamos que podemos rastrear dos de las moléculas de gas durante todo su movimiento. Antes de que se abra la llave, ambas moléculas están confinadas en el matraz de la derecha, como se muestra en la figura 19.6(a)  $\blacktriangledown$ . Al abrirse la llave, las moléculas viajan al azar por todo el aparato. Así pues, como se muestra en la figura 19.6(b), hay cuatro posibles arreglos en los que podemos hallar las dos moléculas. Debido al movimiento aleatorio de las moléculas, cada uno de estos cuatro arreglos es igualmente probable. Advértase que ahora sólo en uno de los cuatro arreglos ambas moléculas están en el matraz de la derecha; la probabilidad de que cada molécula esté en el matraz de la derecha es de  $\frac{1}{2}$ , de modo que la probabilidad de que *ambas* moléculas estén en ese matraz es de  $(\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$ .

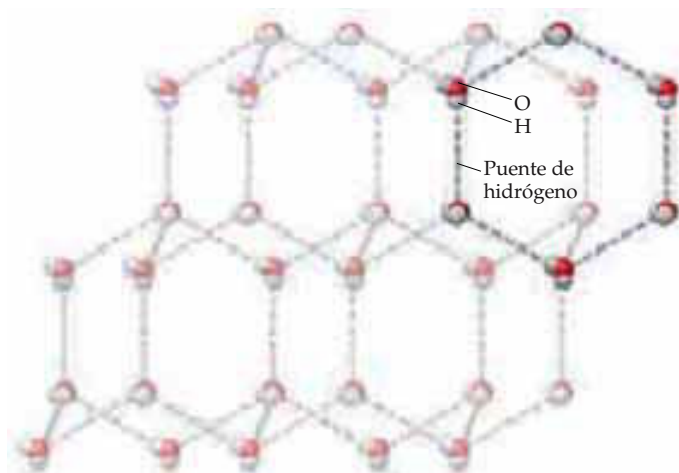
Si aplicásemos el mismo análisis a *tres* moléculas de gas, la probabilidad de que las tres estén en el matraz de la derecha al mismo tiempo es de  $(\frac{1}{2})^3 = \frac{1}{8}$ . Consideremos ahora un *mol* de gas. La probabilidad de que todas las moléculas estén en el matraz de la derecha al mismo tiempo es de  $(\frac{1}{2})^N$ , donde  $N = 6.02 \times 10^{23}$ . ¡Este es un número increíblemente pequeño! Así pues, la probabilidad de que todas las moléculas de gas estén en el matraz de la derecha al mismo tiempo es prácticamente cero. Este análisis del comportamiento microscópico de las moléculas de gas nos lleva al comportamiento macroscópico esperado: el gas se expande espontáneamente hasta llenar los dos matraces, y no regresa todo espontáneamente al matraz del lado derecho.

El gas se expande debido a la tendencia de las moléculas a difundirse entre los diferentes arreglos que pueden asumir. Antes de que se abra la llave, hay una sola distribución posible de las moléculas: todas están en el matraz de la derecha. Cuando se abre la llave, el arreglo en el que todas las moléculas están en el matraz de la derecha es sólo uno entre un número extraordinariamente grande de arreglos posibles. Los arreglos más probables son, con mucho, aquellos en los que hay prácticamente el mismo número de moléculas en cada matraz. Cuando el gas se distribuye en la totalidad del aparato, cualquier molécula en particular podría estar en uno u otro matraz, en vez de hallarse confinada en el matraz de la derecha. Por consiguiente, se dice que el arreglo de las moléculas de gas se ha vuelto más aleatorio o desordenado que cuando las moléculas de gas estaban todas en el matraz de la derecha. Como ya hemos visto, *los procesos en los que el desorden del sistema aumenta tienden a ocurrir espontáneamente*.  $\infty$  (Sección 13.1) Pronto veremos que esta idea es el fundamento de la segunda ley de la termodinámica.



$\blacktriangleleft$  **Figura 19.6** Posibles ubicaciones de las moléculas de gas que participan en la expansión de la figura 19.5. Se han coloreado las dos moléculas de rojo y azul para seguirles la pista. (a) Antes de que se abra la llave, ambas moléculas están en el matraz de la derecha. (b) Una vez abierta la llave, hay cuatro arreglos posibles de las dos moléculas en los dos matraces. Sólo en uno de los cuatro arreglos están las dos moléculas en el matraz de la derecha. El mayor número de arreglos posibles corresponde a un desorden más grande del sistema.

► **Figura 19.7** Estructura del hielo, un sistema muy ordenado.



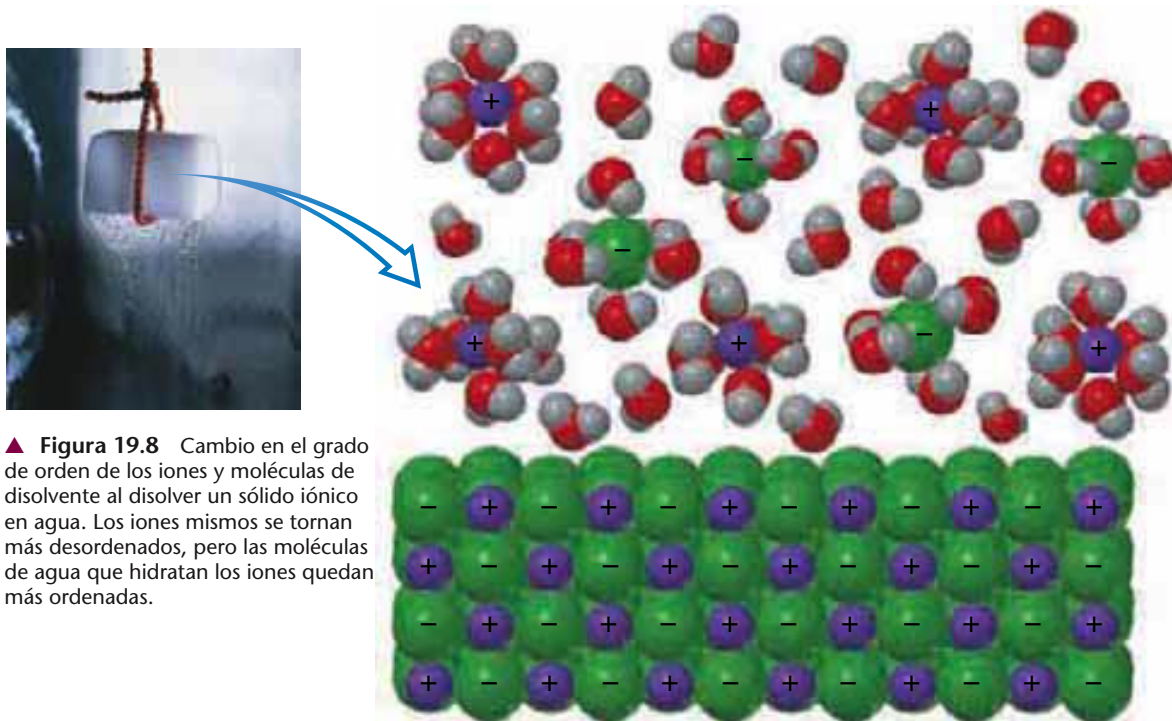
## Entropía

La expansión isotérmica de un gas es espontánea debido al aumento de aleatoriedad o desorden de las moléculas de gas al expandirse. Ampliemos este concepto para abarcar otros dos procesos espontáneos que hemos estudiado. Primero, el hielo se funde espontáneamente a temperaturas arriba de su punto de fusión, no obstante que se trata de un proceso endotérmico. ∞ (Sección 11.6) Segundo, las sales como el  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  y el  $\text{KCl}(\text{s})$  se disuelven fácilmente en  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  pese a que  $\Delta H_{\text{disoln}} > 0$ . ∞ (Sección 13.1) Sobre la base de la entalpía, ambos procesos son desfavorables. No obstante, cada uno comparte algo en común con la expansión de un gas: en cada uno de estos procesos los productos se hallan en un estado más aleatorio o desordenado que los reactivos.

Examinemos en primer término la fusión del hielo. Las moléculas de agua que constituyen un cristal de hielo se mantienen rígidamente en su lugar en la red cristalina del hielo (Figura 19.7 ▲). Al fundirse el hielo, las moléculas de agua pueden moverse libremente unas con respecto a otras y dar tumbos por todas partes. Así pues, en el agua líquida las moléculas individuales de agua están distribuidas de modo más aleatorio que en el sólido. La bien ordenada estructura del sólido ha sido sustituida por la mucho más desordenada estructura del líquido.

Se aplica una situación análoga a un cristal de  $\text{KCl}$  que se disuelve en agua. En el  $\text{KCl}$  sólido los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se hallan en un estado cristalino sumamente ordenado. ∞ (Sección 11.7) Cuando el sólido se disuelve, los iones tienen libertad para moverse en el agua, y se encuentran en un estado mucho más aleatorio y desordenado que antes. Al mismo tiempo, sin embargo, los iones retienen moléculas de agua a su alrededor como agua de hidratación, según se muestra en la figura 19.8 ►. ∞ (Sección 13.1) Estas moléculas de agua se hallan en un estado *más* ordenado que antes porque ahora están confinadas al entorno inmediato de los iones. Por consiguiente, la disolución de la sal implica procesos tanto de desordenamiento como de ordenamiento. Por lo regular predominan los procesos de desordenamiento, de modo que el efecto global de disolver casi cualquier sal en agua es un aumento en el desorden del sistema.

Como estos ejemplos lo ilustran, el cambio de desorden aunado al cambio de energía influye en la espontaneidad de los procesos químicos. El desorden se expresa mediante una magnitud termodinámica llamada **entropía**, cuyo símbolo es  $S$ . *Cuanto más desordenado o aleatorio es un sistema, tanto más grande es su entropía.* Al igual que la energía interna y la entalpía, la entropía es una función de estado. ∞ (Sección 5.2) El cambio de entropía de un sistema,  $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$ , depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y no del camino específico por el que el sistema cambia. Un valor positivo de  $\Delta S$  indica que el estado final es más desordenado que el estado inicial. Así, por ejemplo, cuando un gas se expande en un volumen mayor, como en la figura 19.5,



▲ **Figura 19.8** Cambio en el grado de orden de los iones y moléculas de disolvente al disolver un sólido iónico en agua. Los iones mismos se tornan más desordenados, pero las moléculas de agua que hidratan los iones quedan más ordenadas.

su entropía aumenta y  $\Delta S$  es un número positivo. Análogamente, cuando el hielo se funde, el sistema se torna más desordenado y  $\Delta S > 0$ . Un valor negativo de  $\Delta S$  indica que el estado final es más ordenado o menos aleatorio que el estado inicial.

### EJERCICIO TIPO 19.2

Considerando el desorden de los reactivos y productos, prediga si  $\Delta S$  será positivo o negativo en cada uno de los procesos siguientes:

- (a)  $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$   
 (b)  $\text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac) \longrightarrow \text{AgCl}(s)$   
 (c)  $4\text{Fe}(s) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$

#### Solución

**Análisis:** Se dan tres ecuaciones y se pide predecir el signo de  $\Delta S$  en estos procesos.

**Estrategia:** El signo de  $\Delta S$  será positivo si aumenta el desorden, y negativo si hay una disminución. Por tanto, se debe evaluar cada ecuación para establecer si aumenta o disminuye el desorden o aleatoriedad.

**Resolución:** (a) La evaporación de un líquido se da acompañada de un gran aumento de volumen. Un mol de agua (18 g) ocupa alrededor de 18 mL como líquido y 22.4 L como gas a TPN. Debido a que las moléculas están distribuidas en un volumen mucho mayor en estado gaseoso que en estado líquido, el desorden aumenta durante la vaporización. Por tanto,  $\Delta S$  es positivo.

(b) En este proceso los iones que pueden moverse libremente en el volumen más grande de la disolución forman un sólido en el que están confinados a posiciones sumamente ordenadas. Por tanto, el desorden disminuye y  $\Delta S$  es negativo.

(c) Las partículas de un sólido están mucho más ordenadas y confinadas a posiciones específicas que las moléculas de un gas. Dado que un gas se convierte en parte de un producto sólido, el desorden disminuye y  $\Delta S$  es negativo.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Indique si las siguientes reacciones producen un aumento o una disminución de la entropía del sistema:

- (a)  $\text{CO}_2(s) \longrightarrow \text{CO}_2(g)$   
 (b)  $\text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) \longrightarrow \text{CaCO}_3(s)$

**Respuestas:** (a) aumento; (b) disminución

### Relación de la entropía con la transferencia de calor y la temperatura

En este punto de nuestro análisis es probable que la entropía suene como un concepto un poco abstracto, sin relación aparente con las demás magnitudes termodinámicas que hemos estudiado. Sin embargo, podemos relacionar el cambio de entropía con otras magnitudes conocidas; en particular, el cambio de entropía guarda relación con el calor que se transfiere durante el proceso. La forma de calcular  $\Delta S$  a partir de otras magnitudes termodinámicas exige el uso del cálculo y, en términos generales, está fuera del alcance de este texto. Con todo, hay ciertos casos especiales en los que podemos determinar el valor de  $\Delta S$ .

La entropía es una función de estado. Para entender la relación entre el cambio de entropía y el calor es menester recordar que el calor *no* es una función de estado.  $\infty$  (Sección 5.2) Supóngase que un sistema sufre un proceso por el que cambia de un estado inicial (estado 1) a un estado final (estado 2). El calor que se transfiere durante el proceso,  $q$ , depende del camino que se siga para ir del estado 1 al estado 2. Para relacionar  $\Delta S$  con el calor debemos considerar un tipo específico de camino del estado 1 al estado 2; concretamente, un camino *reversible*. En la Sección 19.1 estudiamos los procesos reversibles, como la fusión del hielo a  $0^\circ\text{C}$ . Como señalamos entonces, hay un solo valor específico de  $q$  que corresponde a cualquier camino reversible entre los dos estados. Denotaremos al calor transferido por ese camino como  $q_{\text{rev}}$ , donde el subíndice “rev” nos recuerda que el camino entre los estados es reversible.

En un proceso que se lleva a cabo a temperatura constante, el cambio de entropía del sistema es el cociente de valor de  $q_{\text{rev}}$  entre la temperatura absoluta:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (T \text{ constante}) \quad [19.1]$$

Aunque son muchos los caminos que el sistema podría seguir del estado 1 al estado 2, hay un solo valor posible de  $q_{\text{rev}}$ . Puesto que tanto  $q_{\text{rev}}$  como  $T$  son independientes del camino,  $S$  es una función de estado. Por tanto, la ecuación 19.1 es aplicable a *cualquier* proceso isotérmico entre estados, no sólo a los que son reversibles.

Un ejemplo de un proceso reversible que se lleva a cabo a temperatura constante es un cambio de fase a la temperatura en que las fases están en equilibrio, como el agua que hierve a  $100^\circ\text{C}$ . Calculemos el cambio de entropía,  $\Delta S_{\text{vap}}$ , cuando 1 mol de agua se convierte en 1 mol de vapor a una presión de 1 atm. La cantidad de calor transferida al sistema durante este proceso,  $q_{\text{rev}}$ , es el calor de vaporización  $\Delta H_{\text{vap}}$ , y la temperatura a la que este proceso es reversible es el punto de ebullición normal,  $T_e$ .  $\infty$  (Sección 11.4) En el caso del  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{\text{vap}} = +40.67 \text{ kJ/mol}$  y  $T_e = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$ . Por tanto,

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_e} = \frac{(1 \text{ mol})(+40.67 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(373 \text{ K})} = +109 \text{ J/K}$$

Adviértase que el cambio de entropía es positivo; las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  tienen más desorden que las de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Las unidades de  $\Delta S$ , J/K, son de energía dividida entre temperatura, lo que es de esperar de la ecuación 19.1.

#### EJERCICIO TIPO 19.3

El elemento mercurio, Hg, es un líquido plateado a temperatura ambiente. El punto de congelación normal del mercurio es de  $-38.9^\circ\text{C}$ , y su entalpía molar de fusión es  $\Delta H_{\text{fus}} = 2.29 \text{ kJ/mol}$ . ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 50.0 g de Hg(l) se congelan en el punto de congelación normal?

#### Solución

**Análisis:** En primer término se reconoce que Hg(l) y Hg(s) están en equilibrio en el punto de congelación normal. Por tanto, la congelación de Hg(l) en su punto de congelación es un proceso reversible, análogo a la ebullición del agua en su punto de ebullición normal. A continuación se

\* La relación especial entre  $\Delta S$  y el calor transferido en un proceso reversible es semejante a la relación especial entre  $\Delta H$  y el calor transferido a presión constante.  $\infty$  (Sección 5.3)

advierte que la congelación es un proceso *exotérmico*; cuando un líquido se congela, se transfiere calor del sistema al entorno ( $q < 0$ ). La entalpía de fusión está definida respecto a la fusión. Dado que la congelación es el proceso inverso de la fusión, el cambio de entalpía concomitante a la congelación de 1 mol de Hg es  $-\Delta H_{\text{fus}} = -2.29$  kJ/mol.

**Estrategia:** Con base en  $-\Delta H_{\text{fus}}$  y el peso atómico de Hg se puede calcular  $q$  de la congelación de 50.0 g de Hg:

$$q = (-2.29 \text{ kJ/mol Hg}) \left( \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Hg}}{200.59 \text{ g Hg}} \right) (50.0 \text{ g Hg}) = -571 \text{ J}$$

La congelación en el punto de congelación normal es un proceso reversible, de modo que podemos usar este valor de  $q$  como  $q_{\text{rev}}$  en la ecuación 19.1. Antes, sin embargo, es necesario convertir la temperatura a K:  $-38.9^\circ\text{C} = (-38.9 + 273.15) \text{ K} = 234.3 \text{ K}$ .

**Resolución:** Ahora se puede calcular el valor de  $\Delta S_{\text{sis}}$ :

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = (-571 \text{ J}) / (234.3 \text{ K}) = -2.44 \text{ J/K}$$

**Comprobación:** El cambio de entropía es negativo, lo que implica que el sistema se ordena más durante el proceso. Esto es razonable porque los sólidos son más ordenados (tienen menos entropía) que los líquidos. Adviértase además que la magnitud de este cambio de entropía es mucho menor que la de la conversión de un mol de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  en  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , que ya hemos calculado. Los gases son mucho más desordenados que los líquidos o los sólidos. La magnitud de los cambios de entropía de procesos en los que un sólido o líquido se transforma en gas (o viceversa) es, en general, mayor que la de los procesos en los que sólo intervienen sólidos y líquidos.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El punto de ebullición normal del etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , es de  $78.3^\circ\text{C}$  (Véase la figura 11.12), y su entalpía molar de vaporización es de  $38.56$  kJ/mol. ¿Cuál es el cambio de entropía cuando  $68.3$  g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$  a una presión de  $1$  atm se condensa a líquido en el punto de ebullición normal?

**Respuesta:**  $-163$  kJ/K

## Segunda ley de la termodinámica

Con la presentación del concepto de entropía ya podemos analizar por qué ciertos procesos son espontáneos. La ley que expresa la noción de que hay un sentido inherente en el que se llevan a cabo los procesos es la **segunda ley de la termodinámica**.

En el contexto de la química, la segunda ley se expresa habitualmente en términos de entropía. Se debe considerar el cambio de entropía del sistema  $y$  también el



### Ejercicios con el CD-ROM

Expansión de un gas en un vacío, Posible orientación de tres moléculas de gas

**(Expansion of Gas into a Vacuum, Possible Orientation of Three Gas Molecules)**



## Una perspectiva más detallada Cambio de entropía de la expansión

La expansión del gas que se ilustra en la figura 19.5 provoca un aumento de entropía. Para ilustrar cómo se calcula este cambio de entropía podemos emplear la ecuación 19.1, que se aplica a la expansión de un gas ideal. En una expansión isotérmica, el trabajo reversible está dado por\*

$$w_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Recuérdese que en este proceso  $\Delta E = 0$ . Por tanto, aplicando la ecuación 5.5 se ve que  $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$ . A continuación, aplicando la ecuación 19.1,

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Con respecto a  $1.00$  de un gas ideal a una presión de  $1$  atm, y suponiendo que la temperatura es de  $0^\circ\text{C}$ ,  $n = 4.46 \times 10^{-2}$  mol. Así pues, luego de elegir las unidades apropiadas de  $R$  (Tabla 10.2), se tiene que

$$\Delta S_{\text{sis}} = (4.46 \times 10^{-2} \text{ mol}) \left( \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) (\ln 2) = 0.26 \text{ J/K}$$

Este aumento de entropía es una medida de la mayor aleatoriedad, o desorden molecular, del sistema debida a la expansión. La segunda ley de la termodinámica, por consiguiente, trata en realidad acerca de la probabilidad: *bajo la influencia de energía de movimiento, un sistema tiende a asumir el estado de máxima probabilidad.*

\* Para deducir esta fórmula del trabajo reversible de expansión se requiere el cálculo. No es necesario aprenderla de memoria.



cambio de entropía del entorno. El cambio total de entropía, denominado *cambio de entropía del universo*, que se denota como  $\Delta S_{\text{univ}}$ , es la suma de los cambios de entropía del sistema,  $\Delta S_{\text{sis}}$ , y del entorno,  $\Delta S_{\text{ent}}$ :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} \quad [19.2]$$

En términos de  $\Delta S_{\text{univ}}$ , la segunda ley se expresa como sigue: en todo proceso reversible,  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ , en tanto que en todo proceso irreversible (espontáneo),  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ . Estos enunciados se resumen en las dos ecuaciones siguientes:

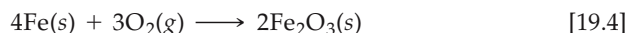
$$\text{Proceso reversible: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$$

$$\text{Proceso irreversible: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0 \quad [19.3]$$

Así pues, *la entropía del universo aumenta en todo proceso espontáneo*. A diferencia de la energía, la entropía *no* se conserva;  $S_{\text{univ}}$  aumenta continuamente.

Para entender las implicaciones de la segunda ley de la termodinámica, piense en organizar su escritorio: archivar papeles, poner plumas y lápices en su lugar, etcétera. Si se individualiza el escritorio como el sistema, la entropía del sistema *disminuye* durante el proceso: el escritorio está más ordenado que antes de organizarlo. Para lograr este orden mayor del sistema, sin embargo, usted, como parte del entorno, debe metabolizar alimento a fin de realizar el trabajo de organización. Durante el proceso usted también genera calor, que se libera en el aire que lo rodea. Estos efectos originan un *aumento* de la entropía del entorno. La segunda ley establece que el aumento de entropía del entorno *debe* ser mayor que la disminución de la entropía del sistema, de tal modo que  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ .

Los sistemas químicos presentan el mismo comportamiento. Es decir, durante un proceso espontáneo la entropía del universo debe aumentar aun cuando la entropía del sistema disminuya. Por ejemplo, considérese la oxidación espontánea del hierro a  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  (Figura 19.9 ◀):



Como se explicó en el EJERCICIO TIPO 19.2, este proceso espontáneo da por resultado una disminución de la entropía del sistema. Debido a que la reacción es exotérmica, sin embargo, la entropía del entorno aumenta conforme el calor desprendido aumenta el movimiento térmico de las moléculas circundantes. Aún no hemos considerado cómo *calcular* el cambio de entropía del entorno; no obstante, la segunda ley nos dice que  $\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$ . Ningún proceso que produzca orden (disminución de la entropía) en un sistema puede llevarse a cabo sin generar un desorden igual o incluso mayor (aumento de entropía) en su entorno.

Una circunstancia especial de la segunda ley se refiere al cambio de entropía de un **sistema aislado**, esto es, uno que no intercambia ni energía ni materia con su entorno. Por ejemplo, cuando un gas se expande en las condiciones que se muestran en la figura 19.5, no hay intercambio de calor, trabajo ni materia con el entorno; el gas es un sistema aislado. Todo proceso que ocurre en un sistema aislado deja al entorno sin cambio alguno. Por consiguiente, y debido a que  $S$  es una función de estado,  $\Delta S_{\text{ent}} = 0$  en los procesos de este tipo. Así pues, en el caso especial de un sistema aislado la segunda ley se convierte en:

$$\text{Proceso reversible, sistema aislado: } \Delta S_{\text{sis}} = 0$$

$$\text{Proceso irreversible, sistema aislado: } \Delta S_{\text{sis}} > 0 \quad [19.5]$$



▲ **Figura 19.9** El enmohecimiento del hierro, como el de este clavo, es un proceso espontáneo. La reacción (Ecuación 19.4) origina una disminución de la entropía del sistema; es decir,  $\Delta S_{\text{sis}}$  es negativo. No obstante, la segunda ley exige que  $\Delta S_{\text{univ}}$  sea positivo, lo que significa que  $\Delta S_{\text{ent}}$  es un número positivo de mayor magnitud que  $\Delta S_{\text{sis}}$ .

#### EJERCICIO TIPO 19.4

Considérese la fusión reversible de 1 mol de hielo en un baño de agua grande e isotérmico a  $0^\circ\text{C}$  y a 1 atm. La entalpía de fusión del hielo es de  $6.01 \text{ kJ/mol}$ . Calcule el cambio de entropía del sistema y del entorno, así como el cambio global de entropía del universo durante este proceso.

**Análisis y estrategia:** Se da el  $\Delta H_{\text{fusión}}$  del hielo, y se pide calcular los cambios de entropía del sistema, el entorno y el universo durante la fusión de 1 mol de hielo a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm. Dado que el hielo y el baño de agua están a la misma temperatura, se describe el proceso como teóricamente reversible. En estas condiciones las adiciones lentas y constantes de cantidades infinitesimales de calor harán que el hielo se funda sin alterar la temperatura del sistema. Puesto que el proceso consiste en la fusión de 1 mol de hielo, la cantidad de calor absorbida por el hielo es igual a la entalpía molar de fusión: 6.01 kJ/mol. De acuerdo con la *primera ley de la termodinámica*, el entorno debe ceder esa misma cantidad de calor. La ecuación 19.1 permite calcular los cambios de entropía.

**Resolución:** El cambio de entropía asociado a la fusión de 1 mol de hielo es

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T} = \left( \frac{6.01 \text{ kJ/mol}}{273 \text{ K}} \right) \left( \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = 22.0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

El cambio de entropía del entorno,  $\Delta S_{\text{ent}}$ , es de la misma magnitud pero de signo opuesto, porque el calor fluye del entorno al sistema. El cambio neto de entropía del universo es, por tanto, cero, como es de esperar en un proceso reversible.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La entalpía molar de vaporización del bromo líquido es de 30.71 kJ/mol. Calcule el cambio de entropía del sistema, el entorno y el universo durante la vaporización reversible de 1 mol de bromo líquido ( $\text{Br}_2$ ) en su punto de ebullición normal ( $59^\circ\text{C}$ ).

**Respuesta:** 93 J/K-mol

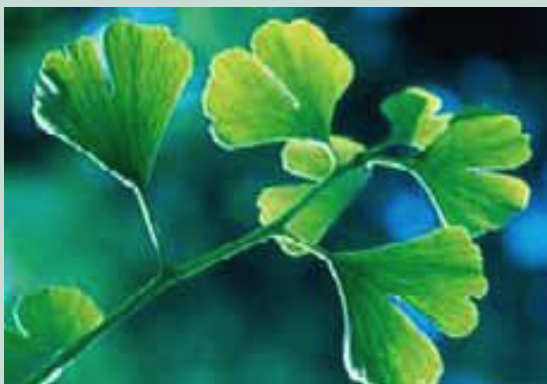


## Química y vida Entropía y vida

Los sistemas vivos están organizados en alto grado. Una hoja de ginkgo, por ejemplo, exhibe los hermosos patrones de forma y color que se muestran en la figura 19.10(a) ▼. Los sistemas animales, como nosotros mismos, son estructuras increíblemente complejas en las que una multitud de sustancias se juntan de formas organizadas para formar células, tejidos, órganos, etcétera. Estos diversos componentes deben actuar en sincronía para que el organismo en conjunto sea viable. Si un solo sistema clave se aparta mucho de su estado óptimo, el organismo completo podría morir.

La formación de un sistema vivo a partir de las moléculas que lo componen, como una hoja de ginkgo a partir de moléculas de azúcar, celulosa y las demás sustancias presentes en la hoja, exige una reducción muy grande de la entropía. Parecería, pues, que los sistemas vivos violan la segunda ley de la termodinámica. En apariencia, se tornan espontáneamente más, no menos organizados, a medida que se desarrollan. Para apreciar el cuadro completo, no obstante, es preciso tener en cuenta el entorno.

Sabemos que es posible volver más organizado un sistema, es decir, obligarlo a avanzar hacia una menor entropía, si se realiza trabajo sobre él. Cuando se realiza trabajo sobre un gas, por ejemplo, comprimiéndolo isotérmicamente, la entropía del gas disminuye. La energía para realizar el trabajo es aportada por el entorno, y en el proceso el cambio neto de entropía del universo es positivo. Lo sorprendente acerca de los sistemas vivos es que están organizados para reclutar espontáneamente la energía de su entorno. Ciertos organismos unicelulares, llamados *autótrofos*, capturan energía de la luz solar y la almacenan en moléculas como azúcares y grasas [Figura 19.10(b)]. Otros, conocidos como *heterótrofos*, absorben moléculas de alimento de su entorno y las desdoblan en su sistema digestivo para obtener la energía que necesitan. Cualquiera que sea su modo de existencia, sin embargo, los sistemas vivos adquieren su orden a expensas del entorno. Cada célula existe a expensas de un aumento de la entropía del universo.



(a)



(b)

▲ **Figura 19.10** (a) Esta hoja de ginkgo representa un sistema vivo sumamente organizado. (b) Las cianobacterias absorben luz y utilizan su energía para sintetizar las sustancias que necesitan para crecer.

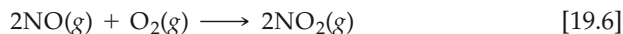
A lo largo de la mayor parte de lo que resta de este capítulo concentraremos nuestra atención principalmente en los sistemas que encontremos, en vez de en su entorno. Para simplificar la notación, por lo regular nos referiremos al cambio de entropía del sistema como simplemente  $\Delta S$ , en vez de indicar de forma explícita  $\Delta S_{\text{sis}}$ .

### 19.3 Interpretación molecular de la entropía

En la Sección 19.2 presentamos la entropía como función de estado. Vimos que la entropía de un sistema es un indicador de su aleatoriedad o desorden. Como químicos, usualmente nos interesa relacionar nuestras observaciones macroscópicas del sistema con la descripción microscópica de éste en términos de átomos y moléculas. En esta sección examinaremos con más detenimiento cómo influyen la estructura y el comportamiento de las moléculas en su entropía. Asimismo, conoceremos la tercera ley de la termodinámica, que se ocupa de la entropía de las sustancias en el cero absoluto.

Ya hemos visto que la expansión de un gas, que es una observación macroscópica, se explica examinando el comportamiento microscópico de las moléculas del gas. La entropía del sistema aumenta ( $\Delta S > 0$ ) cuando las moléculas de gas se distribuyen en un volumen más grande. De forma análoga, los cambios de fase de sólido a líquido o de líquido a gas también incrementan la entropía del sistema.

Otros procesos dan lugar a una disminución de la entropía del sistema. Por ejemplo, condensar un gas o congelar un líquido da por resultado un aumento en el orden del sistema; en consecuencia, la entropía disminuye en estos procesos ( $\Delta S < 0$ ). Por lo general, una reacción que reduce el número de moléculas gaseosas origina una disminución de la entropía. Por ejemplo, considérese la reacción entre el óxido nítrico y el oxígeno gaseosos para formar dióxido de nitrógeno gaseoso:

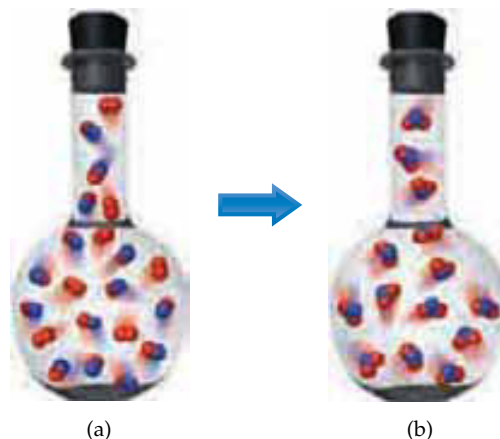


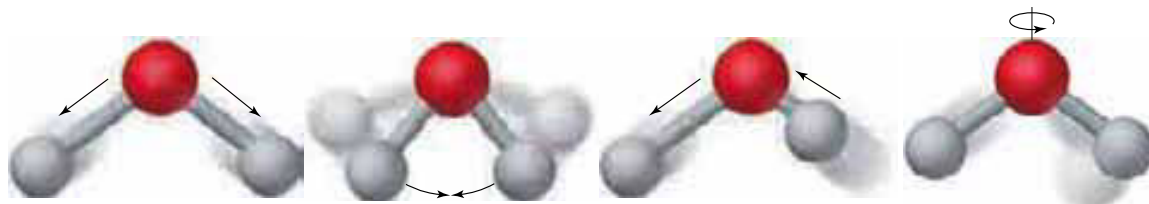
El cambio de entropía de esta reacción es negativo ( $\Delta S < 0$ ) porque tres moléculas de gas reaccionan para formar dos moléculas de gas (Figura 19.11 ▼).

¿Cómo se relacionan estos cambios de entropía con los cambios en el nivel molecular? En el caso de la reacción de la ecuación 19.6, la formación de nuevos enlaces N—O impone más orden al sistema; el hecho de que los átomos del sistema estén más “inmovilizados” en los productos que en los reactivos reduce la entropía del sistema. La formación de enlaces nuevos disminuye el número de *grados de libertad*, o formas de movimiento, de que disponen los átomos; es decir, los átomos tienen menos libertad para moverse aleatoriamente debido a la formación de enlaces nuevos. En general, cuanto mayor es el número de grados de libertad de un sistema, tanto más grande es su entropía.

Los grados de libertad de las moléculas se asocian con tres tipos diferentes de movimiento de las moléculas. La molécula completa se puede mover en una sola dirección, como en el movimiento de las moléculas de gas. A este tipo de movimiento se

► **Figura 19.11** Una disminución del número de moléculas gaseosas origina una reducción de la entropía del sistema. Cuando el  $\text{NO}(g)$  y el  $\text{O}_2(g)$  de (a) reaccionan para formar el  $\text{NO}_2(g)$  en (b), el número de moléculas gaseosas disminuye. Los átomos tienen menos grados de libertad porque se forman nuevos enlaces N—O, y la entropía disminuye.





▲ **Figura 19.12** Ejemplos de movimiento de vibración y de rotación, ilustrados con la molécula de agua como ejemplo. Los movimientos de vibración consisten en desplazamientos periódicos de los átomos unos respecto a otros. En los movimientos de rotación la molécula gira sobre sí misma en torno a un eje.

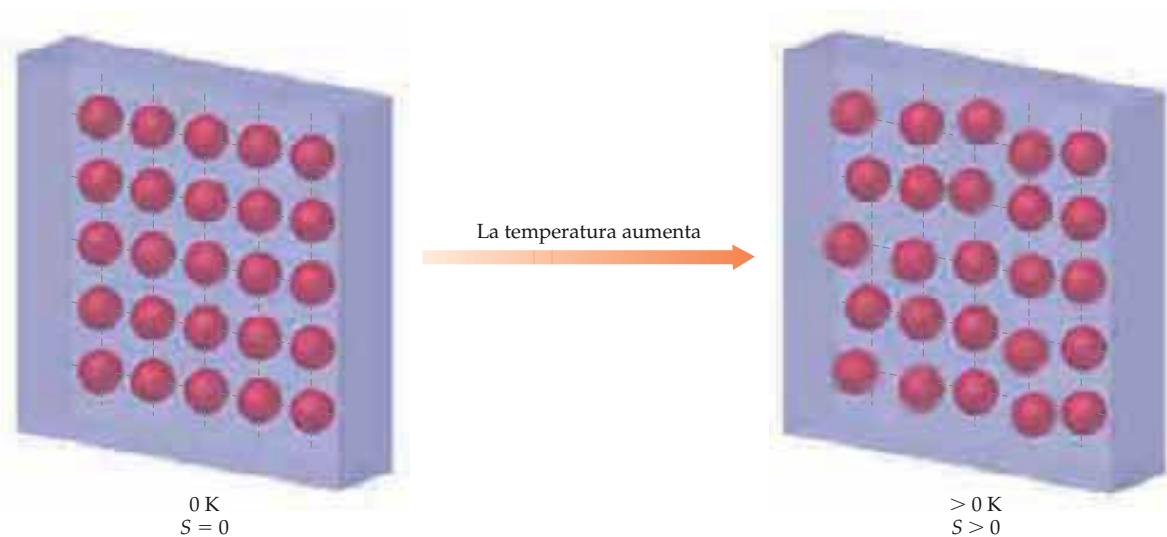
le llama **movimiento de traslación**. Las moléculas de un gas tienen más movimiento de traslación que las de un líquido, las que a su vez tienen más movimiento de traslación que las moléculas de un sólido. Dentro de una molécula, los átomos también pueden experimentar **movimiento de vibración**, en el que se desplazan periódicamente acercándose y alejándose unos de otros, de forma muy parecida a un diapasón que vibra en torno a su condición de equilibrio. Además, las moléculas pueden tener **movimiento de rotación**, como si giraran sobre sí mismas como trompos. La figura 19.12 ▲ muestra los movimientos de vibración y uno de los movimientos de rotación posibles en la molécula de agua. Estas formas de movimiento son medios que permiten a la molécula almacenar energía. Cuanto mayor es la energía almacenada en movimientos de traslación, vibración o rotación, tanto mayor es la entropía.

Si se reduce la energía térmica de un sistema bajando su temperatura, la energía almacenada en formas de movimiento de traslación, vibración y rotación disminuye. Al haber menos energía almacenada, la entropía del sistema disminuye. Si se continúa reduciendo la temperatura, ¿se alcanza un estado en el que estos movimientos cesan prácticamente, esto es, un punto de orden perfecto? De esta cuestión se ocupa la **tercera ley de la termodinámica**, la cual establece que *la entropía de una sustancia cristalina pura en el cero absoluto es cero*:  $S(0\text{ K}) = 0$ .

La figura 19.13 ▼ muestra esquemáticamente un sólido cristalino puro. En el cero absoluto todas las unidades de la red carecen de movimiento térmico en sus posiciones de red. La condición de  $S = 0$  corresponde al orden perfecto. Si se pudiese tener esta disposición, los átomos y moléculas individuales estarían en una red cris-



Ejercicios con el CD-ROM  
Entropía molecular  
(Molecular Entropy)



▲ **Figura 19.13** Sólido cristalino perfectamente ordenado a 0 K y a temperaturas más altas. En el cero absoluto todas las unidades de red están en sus sitios de red, carentes de movimiento térmico. A medida que la temperatura aumenta, los átomos o moléculas adquieren energía y presentan movimientos de vibración crecientes.

talina *perfecta*, tan bien definidos en cuanto a posición como pueden estar. A medida que la temperatura aumenta con respecto al cero absoluto, los átomos o moléculas del cristal ganan energía en forma de movimiento de vibración en torno a sus posiciones de red. Por consiguiente, los grados de libertad del cristal aumentan. Así pues, la entropía de la red aumenta con la temperatura porque el movimiento de vibración hace que los átomos o moléculas estén menos ordenados.

¿Qué ocurre con la entropía de la sustancia al continuar calentándola? La figura 19.14 ► es una gráfica de cómo varía con la temperatura la entropía de una sustancia representativa. Vemos que la entropía del sólido continúa aumentando uniformemente al subir la temperatura hasta el punto de fusión del sólido. Cuando el sólido se funde, los átomos o moléculas quedan en libertad para moverse por todo el volumen de la sustancia. Los grados de libertad adicionales de las moléculas individuales incrementan considerablemente la entropía de la sustancia. Por consiguiente, se observa un abrupto aumento de la entropía en el punto de fusión. Después que todo el sólido se ha convertido en líquido, la temperatura aumenta de nuevo y, con ella, la entropía.

En el punto de ebullición del líquido se produce otro incremento abrupto de la entropía. Podemos entender este aumento como resultado del mayor volumen en el que se hallan las moléculas. El crecimiento del volumen significa un aumento de la aleatoriedad. Conforme el gas se calienta, la entropía aumenta constantemente a medida que se almacena más energía en el movimiento de traslación de las moléculas de gas. A temperaturas más altas la distribución de velocidades moleculares se extiende hacia valores más altos (Figura 10.18). La expansión del intervalo de velocidades de las moléculas de gas da lugar a una energía cinética mayor y a más desorden y, por tanto, a más entropía.



### Una perspectiva más detallada Entropía, desorden y Ludwig Boltzmann

La entropía de un sistema guarda relación con su desorden. El hecho de que podamos asignar un valor definido a la entropía de un sistema implica que, de algún modo, el desorden se puede cuantificar. La relación cuantitativa entre la entropía y el desorden fue establecida por primera vez por el físico austriaco Ludwig Boltzmann (1844–1906). Boltzmann razonó que el desorden de un estado en particular de un sistema y, por tanto, su entropía, está relacionado con el número de posibles arreglos de las moléculas en ese estado.

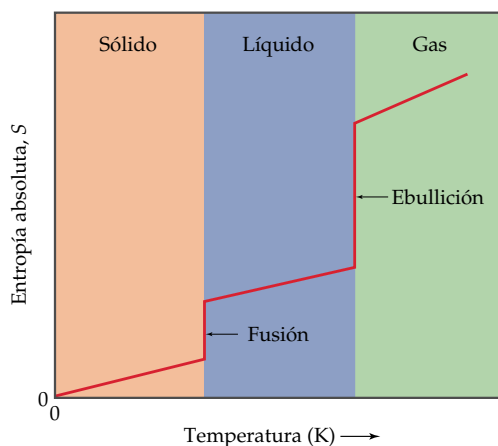
Podemos ilustrar la idea de Boltzmann mediante las manos de póker que se muestran en la tabla 19.1 ▼. La probabilidad de que una mano de póker contenga cinco naipes *específicos* es la misma, cualesquiera que sean las cartas especificadas. Así pues, hay una misma probabilidad de repartir cualquiera de las manos específicas que

se muestran en la tabla 19.1. Sin embargo, la primera mano, una flor imperial (del diez al as de un mismo palo) nos parece mucho más ordenada que la segunda, una “nada”. La razón de ello es clara si se compara el número de arreglos de cinco naipes que corresponden a una flor imperial con el número correspondiente a una “nada”. Existen sólo cuatro manos de póker que se hallan en el “estado” de flor imperial; en cambio, hay más de 1.3 millones de manos de “nada”. El estado de “nada” tiene un grado de desorden más alto que el estado de flor imperial porque el número de arreglos de naipes que corresponden al estado de “nada” es mucho mayor.

Empleamos un razonamiento semejante para analizar la expansión isotérmica de un gas (Figura 19.5). Cuando se abre la llave, hay más arreglos posibles de las moléculas de gas, como se representa en

**TABLA 19.1 Comparación del número de combinaciones que producen una flor imperial y una mano de “nada” en el póker**

Mano	Estado	Número de manos que producen este estado
	Flor imperial	4
	“Nada”	1,302,540



◀ **Figura 19.14** Cambios de entropía que ocurren a medida que la temperatura de un sólido cristalino aumenta a partir del cero absoluto.

En general, la entropía aumenta con la temperatura. Además, la entropía de las fases de una sustancia dada siguen el orden  $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$ . Este orden se ajusta muy bien a nuestra imagen de los grados relativos de desorden de los sólidos, líquidos y gases. ∞ (Sección 11.1)

la figura 19.6. Por tanto, la aleatoriedad es mayor cuando la llave está abierta. Análogamente, hay más arreglos posibles de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el agua líquida que en el hielo (Figura 1.4). En consecuencia, el agua líquida está más desordenada que el hielo.

Boltzmann demostró que la entropía de un sistema aislado es igual al producto de una constante por el logaritmo natural del número de arreglos posibles de los átomos o moléculas del sistema:

$$S = k \ln W \quad [19.7]$$

$W$  es el número de posibles arreglos del sistema, y  $k$ , una constante conocida como la *constante de Boltzmann*. La constante de Boltzmann es el “equivalente atómico” de la constante de los gases,  $R$ . Es igual al cociente de  $R$  (que habitualmente se expresa en joules) entre el número de Avogadro:

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8.31 \text{ J/mol-K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Se supone que una sustancia cristalina pura en el cero absoluto tiene un solo arreglo de átomos o moléculas; es decir,  $W = 1$ . Por tanto, la ecuación 19.7 concuerda con la tercera ley de la termodinámica: si  $W = 1$ , entonces  $S = k \ln 1 = 0$ . A cualquier temperatura arriba del cero absoluto, los átomos adquieren energía, hay más arreglos posibles, y entonces  $W > 1$  y  $S > 0$ .

Boltzmann hizo muchas otras contribuciones importantes a la ciencia, en particular en el campo de la *mecánica estadística*, que es la deducción de las propiedades termodinámicas en masa de grandes conjuntos de átomos o moléculas a partir de las leyes de probabilidad. Por ejemplo, las distribuciones de velocidades moleculares que se muestran en la figura 10.19 se deducen empleando la mecánica estadística; las gráficas de este tipo se conocen como *distribuciones de Maxwell-Boltzmann*.

Por desgracia, la vida de Boltzmann tuvo un final trágico. Él creía firmemente en la existencia de los átomos, lo que, por extraño que ahora nos parezca, era un punto de vista polémico en física a

principios del siglo xx. Con problemas de salud, e incapaz de soportar los constantes ataques intelectuales sobre sus convicciones, Boltzmann se suicidó el 5 de septiembre de 1906. Irónicamente, fue sólo unos cuantos años después que los trabajos de Thomson, Millikan y Rutherford llevaron a la aceptación del modelo nuclear del átomo. ∞ (Sección 2.2) Aunque Boltzmann hizo muchas aportaciones a la ciencia, podría decirse que la conexión entre entropía y desorden es la más grande de ellas, y se halla inscrita en su lápida (Figura 19.15 ▼).



▲ **Figura 19.15** En la lápida mortuoria de Ludwig Boltzmann, en Viena, se halla inscrita su famosa relación entre la entropía de un estado y el número de arreglos disponibles en el estado (en tiempos de Boltzmann se usaba “log” para representar el logaritmo natural).



Podemos ampliar estas observaciones acerca de los cambios de entropía de una sustancia pura a fin de hacer algunas generalizaciones acerca de los cambios de entropía esperados en las reacciones químicas. En general, se espera que la entropía aumente en los procesos en los que

1. Se forman líquidos o soluciones a partir de sólidos.
2. Se forman gases a partir de sólidos o líquidos.
3. El número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química.

#### EJERCICIO TIPO 19.5

De cada pareja, elija la muestra de materia con más entropía, y explique su elección: **(a)** 1 mol de NaCl(s) o 1 mol de HCl(g) a 25°C; **(b)** 2 mol de HCl(g) o 1 mol de HCl(g) a 25°C; **(c)** 1 mol de HCl(g) o 1 mol de Ar(g) a 25°C; **(d)** 1 mol de N<sub>2</sub>(s) a 24 K o 1 mol de N<sub>2</sub>(g) a 298 K.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se debe seleccionar el sistema de cada pareja que tiene más entropía. Para ello se examinará el estado del sistema y la complejidad de las moléculas que lo constituyen.

**Resolución:** **(a)** El HCl gaseoso tiene más entropía porque los gases están más desordenados que los sólidos. **(b)** La muestra que contiene 2 mol de HCl tiene el doble de entropía que la muestra que contiene 1 mol. **(c)** La muestra de HCl tiene más entropía porque la molécula de HCl es capaz de almacenar energía de más formas que el Ar. Las moléculas de HCl pueden girar y vibrar; no así los átomos de Ar. **(d)** La muestra de N<sub>2</sub> gaseoso tiene más entropía porque los gases están más desordenados que los sólidos.

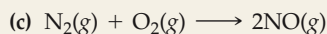
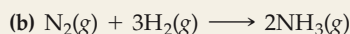
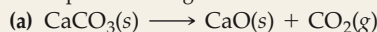
#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

En cada caso, elija la sustancia con más entropía: **(a)** 1 mol de H<sub>2</sub>(g) a TPN o 1 mol de H<sub>2</sub>(g) a 100°C y 0.5 atm; **(b)** 1 mol de H<sub>2</sub>O(s) a 0°C o 1 mol de H<sub>2</sub>O(l) a 25°C; **(c)** 1 mol de H<sub>2</sub>(g) a TPN o 1 mol de SO<sub>2</sub>(g) a TPN; **(d)** 1 mol de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) a TPN o 2 mol de NO<sub>2</sub>(g) a TPN.

**Respuestas:** **(a)** 1 mol de H<sub>2</sub>(g) a 100°C y 0.5 atm; **(b)** 1 mol de H<sub>2</sub>O(l) a 25°C; **(c)** 1 mol de SO<sub>2</sub>(g) a TPN; **(d)** 2 mol de NO<sub>2</sub>(g) a TPN.

#### EJERCICIO TIPO 19.6

Con respecto a las siguientes reacciones isotérmicas, indique si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo.



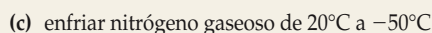
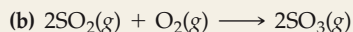
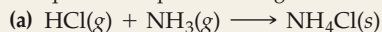
#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide establecer el sentido del cambio de entropía en cada proceso químico. Al comparar las entropías de reactivos y productos, se busca definir cuáles tienen el mayor número de moléculas de gas y, si es pertinente, cuáles se componen de moléculas más complejas.

**Resolución:** **(a)** En este caso el cambio de entropía es positivo porque un sólido se convierte en un sólido y un gas. En general, las sustancias gaseosas poseen más entropía que las sólidas, de modo que siempre que los productos contienen más moles de gas que los reactivos, el cambio de entropía es probablemente positivo. **(b)** El cambio de entropía en la formación de NH<sub>3</sub> a partir de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> es negativo porque hay menos moles de gas en el producto que en los reactivos. **(c)** Esto representa un caso en el que el cambio de entropía es pequeño porque hay el mismo número de moles de gas en los reactivos que en el producto. Es imposible predecir el signo de  $\Delta S$  con base en lo que se ha expuesto hasta ahora, pero se puede predecir que  $\Delta S$  será cercano a cero.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Indique si  $\Delta S$  es positivo o negativo en los procesos siguientes:



**Respuestas:** **(a)** negativo; **(b)** negativo; **(c)** negativo

## 19.4 Cambios de entropía en las reacciones químicas

En la Sección 5.5 se analizó el uso de la calorimetría para medir el  $\Delta H$  de las reacciones químicas. No existe un método fácil comparable para medir el  $\Delta S$  de una reacción. Sin embargo, mediante mediciones experimentales de la variación de la capacidad calorífica con la temperatura se puede determinar la entropía absoluta,  $S$ , de muchas sustancias a cualquier temperatura. (La teoría y los métodos que se aplican para hacer estas mediciones y cálculos quedan fuera del alcance de este texto.) Las entropías absolutas se basan en el punto de referencia de entropía cero de los sólidos cristalinos perfectos a 0 K (la tercera ley). Se acostumbra tabular las entropías como cantidades molares, en unidades de joules por mol-Kelvin (J/mol-K).

Los valores de entropía molar de las sustancias en su estado estándar se conocen como **entropías molares estándar**, y se denotan como  $S^\circ$ . El estado estándar de cualquier sustancia se define como la sustancia pura a una presión de 1 atm.\* La tabla 19.2 ► enumera los valores de  $S^\circ$  de varias sustancias a 298 K; el apéndice C ofrece una lista más extensa.

Conviene hacer varias observaciones acerca de los valores de  $S^\circ$  de la tabla 19.2:

1. A diferencia de las entalpías de formación, las entropías molares estándar de los elementos a la temperatura de referencia de 298 K *no* son cero.
2. Las entropías molares estándar de los gases son mayores que las de los líquidos y sólidos, en armonía con nuestra interpretación de las observaciones experimentales, como se representa en la figura 19.14.
3. Por lo general, las entropías molares estándar aumentan con la masa molar. [Compárese Li(s), Na(s) y K(s).]
4. Por lo general, las entropías molares estándar aumentan con el aumento del número de átomos de la fórmula de una sustancia.

Estas dos últimas observaciones son congruentes con lo expuesto acerca del movimiento molecular en la Sección 19.3. En general, el número e importancia de los grados de libertad vibratorios de las moléculas aumentan con la masa y con el número de átomos.

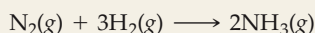
El cambio de entropía de una reacción química está dado por la suma de las entropías de los productos menos la suma de las entropías de los reactivos:

$$\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{productos}) - \sum mS^\circ(\text{reactivos}) \quad [19.8]$$

Al igual que en la ecuación 5.31, los coeficientes  $n$  y  $m$  son los coeficientes de la ecuación química, como se ejemplifica en el EJERCICIO TIPO 19.7.

### EJERCICIO TIPO 19.7

Calcule  $\Delta S^\circ$  de la síntesis de amoníaco a partir de  $N_2(g)$  y  $H_2(g)$  a 298 K:



#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide calcular el cambio de entropía de la síntesis de amoníaco a partir de los elementos que lo constituyen. Los valores de entropía molar estándar de los reactivos y productos se dan en la tabla 19.2.

**Resolución:** Aplicando la ecuación 19.8 se tiene que

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(NH_3) - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$$

**TABLA 19.2** Entropías molares estándar de una selección de sustancias a 298 K

Sustancia	$S^\circ$ , J/mol-K
<b>Gases</b>	
$H_2(g)$	130.7
$N_2(g)$	191.6
$O_2(g)$	205.2
$H_2O(g)$	188.8
$NH_3(g)$	192.5
$CH_3OH(g)$	237.6
$C_6H_6(g)$	269.2
<b>Líquidos</b>	
$H_2O(l)$	69.9
$CH_3OH(l)$	126.8
$C_6H_6(l)$	172.8
<b>Sólidos</b>	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.3
K(s)	64.7
Fe(s)	27.3
$FeCl_3(s)$	142.3
NaCl(s)	72.3

\* En realidad, la presión normal que se usa en termodinámica ya no es de 1 atm, pues ahora se basa en la unidad SI de presión, el pascal (Pa). La presión normal es de  $10^5$  Pa, cantidad que se conoce como un *bar*:  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$ . En vista de que 1 bar difiere de 1 atm en sólo 1.3%, continuaremos refiriéndonos a la presión normal como 1 atm.



Sustituyendo los valores apropiados de  $S^\circ$  de la tabla 19.2 se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= (2 \text{ mol})(192.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) - [(1 \text{ mol})(191.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) + (3 \text{ mol})(130.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K})] \\ &= -198.4 \text{ J/K}\end{aligned}$$

El valor de  $\Delta S^\circ$  es negativo, en armonía con nuestra predicción cualitativa del EJERCICIO TIPO 19.6(b).

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Usando las entropías estándar del apéndice C, calcule el cambio de entropía estándar,  $\Delta S^\circ$ , de la reacción siguiente a 298 K:



*Respuesta:* 180.39 J/K

## Cambios de entropía del entorno

Con los valores tabulados de entropía absoluta se calcula el cambio de entropía estándar que ocurre en un sistema, como una reacción química, por ejemplo, como se describió. Pero, ¿qué hay del cambio de entropía que ocurre en el entorno? Es preciso reconocer que el entorno sirve en esencia como una fuente grande de calor (o sumidero de calor) a temperatura constante. El cambio de entropía del entorno dependerá de cuánto calor absorba o desprenda el sistema. En un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno está dado por

$$\Delta S_{\text{ent}} = \frac{-q_{\text{sis}}}{T} \quad [19.9]$$

En el caso de una reacción que se lleva a cabo a presión constante,  $q_{\text{sis}}$  es simplemente el cambio de entalpía de la reacción,  $\Delta H$ . En la reacción del EJERCICIO TIPO 19.7, la formación de amoníaco a partir de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2(\text{g})$  a 298 K,  $q_{\text{sis}}$  es el cambio de entalpía de la reacción en condiciones normales,  $\Delta H^\circ$ . [∞ \(Sección 5.7\)](#) Siguiendo los procedimientos descritos en la Sección 5.7 se tiene que

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= 2\Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] - 3\Delta H_f^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta H_f^\circ[\text{N}_2(\text{g})] \\ &= 2(-46.19 \text{ kJ}) - 3(0 \text{ kJ}) - (0 \text{ kJ}) = -92.38 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Así, a 298 K la formación de amoníaco a partir de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2(\text{g})$  es exotérmica. La absorción del calor generado por el sistema resulta en un aumento en la entropía del entorno.

$$\Delta S_{\text{ent}} = \frac{92.38 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = 0.310 \text{ kJ/K} = 310 \text{ J/K}$$

Adviértase que la magnitud de la entropía que el entorno gana (310 J/K) es mayor que la que el sistema pierde (198.4 J/K, como se calculó en el EJERCICIO TIPO 19.7):

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = -198.4 \text{ J/K} + 310 \text{ J/K} = 112 \text{ J/K}$$

Puesto que  $\Delta S_{\text{univ}}$  es positivo en toda reacción espontánea, este cálculo indica que cuando  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2(\text{g})$  están juntos en sus estados normales (todos a una presión de 1 atm), el sistema de reacción avanzará espontáneamente hacia la formación de  $\text{NH}_3(\text{g})$ . No debemos olvidar que, si bien los cálculos termodinámicos indican que la formación de amoníaco es espontánea, nada nos dicen acerca de la velocidad de formación del amoníaco. El establecimiento del equilibrio en este sistema en un lapso razonable requiere un catalizador, como se expuso en la Sección 15.6.

## 19.5 Energía libre de Gibbs

Hemos visto ejemplos de procesos endotérmicos que son espontáneos, como la **disolución** de nitrato de amonio en agua. ∞ (Sección 13.1) Al estudiar el proceso de disolución aprendimos que la fuerza motriz de un proceso endotérmico espontáneo es un aumento en el desorden, o entropía, del sistema. Sin embargo, también nos hemos topado con procesos que son espontáneos y, sin embargo, se llevan a cabo con una *disminución* de la entropía del sistema, como la altamente exotérmica formación de cloruro de sodio a partir de los elementos que lo constituyen. ∞ (Sección 8.2) Los procesos espontáneos que dan por resultado una disminución de la entropía del sistema siempre son exotérmicos. Así pues, al parecer la espontaneidad de una reacción tiene que ver con dos conceptos termodinámicos: la entalpía y la entropía. Debe haber alguna forma de usar  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para predecir si será espontánea una reacción que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes. Los medios para hacerlo fueron ideados por primera vez por el matemático estadounidense J. Willard Gibbs (1839–1903). Gibbs (Figura 19.16 ►) propuso una nueva función de estado, que ahora conocemos como **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**). La energía libre de Gibbs,  $G$ , de un estado se define como

$$G = H - TS \quad [19.10]$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta. En un proceso que se lleva a cabo a temperatura constante, el cambio de energía libre del sistema,  $\Delta G$ , está dado por la expresión

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [19.11]$$

Para ver cómo la función  $G$  se relaciona con la espontaneidad de reacción, recuérdese que para una reacción que ocurre a temperatura y presión constantes

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = \Delta S_{\text{sis}} + \left( \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \right)$$

Multiplicando ambos lados por  $(-T)$  se obtiene

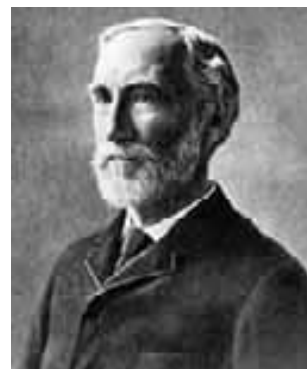
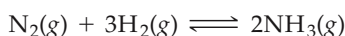
$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} \quad [19.12]$$

Si se comparan las ecuaciones 19.11 y 19.12, se ve que el cambio de energía libre de un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes,  $\Delta G$ , es igual a  $-T\Delta S_{\text{univ}}$ . Sabemos que en los procesos espontáneos  $\Delta S_{\text{univ}}$  es positivo. Por tanto, el signo de  $\Delta G$  proporciona información sumamente valiosa acerca de la espontaneidad de los procesos que ocurren a temperatura y presión constantes. Si  $T$  y  $P$  son constantes, la relación entre el signo de  $\Delta G$  y la espontaneidad de una reacción es la siguiente:

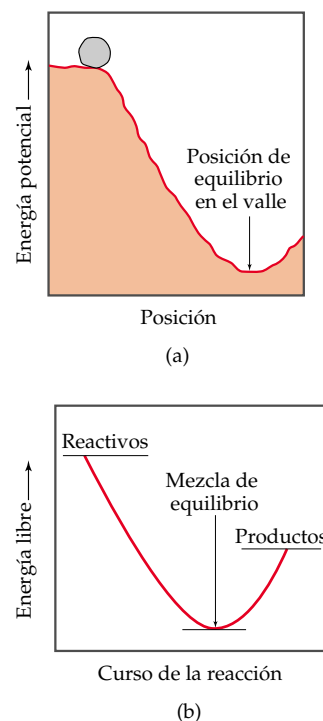
1. Si  $\Delta G$  es negativo, la reacción es espontánea en el sentido directo.
2. Si  $\Delta G$  es cero, la reacción está en equilibrio.
3. Si  $\Delta G$  es positivo, la reacción en el sentido directo no es espontánea; es necesario aportar trabajo desde el entorno para que se lleve a cabo. En cambio, la reacción inversa será espontánea.

Se suele establecer una analogía entre el cambio de energía libre durante una reacción espontánea y el cambio de energía potencial cuando una roca rueda cuesta abajo por una pendiente. La energía potencial del campo gravitatorio “impulsa” la roca hasta que ésta alcanza un estado de energía potencial mínima en el valle [Figura 19.17(a) ►]. De modo análogo, la energía libre de un sistema químico disminuye hasta alcanzar un valor mínimo [Figura 19.17(b)]. Cuando se alcanza este mínimo, existe un estado de equilibrio. *En todo proceso espontáneo a temperatura y presión constantes, la energía libre siempre disminuye.*

Como ilustración específica de estas ideas, volvamos al proceso Haber de síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno y oxígeno, que estudiamos extensamente en el capítulo 15:

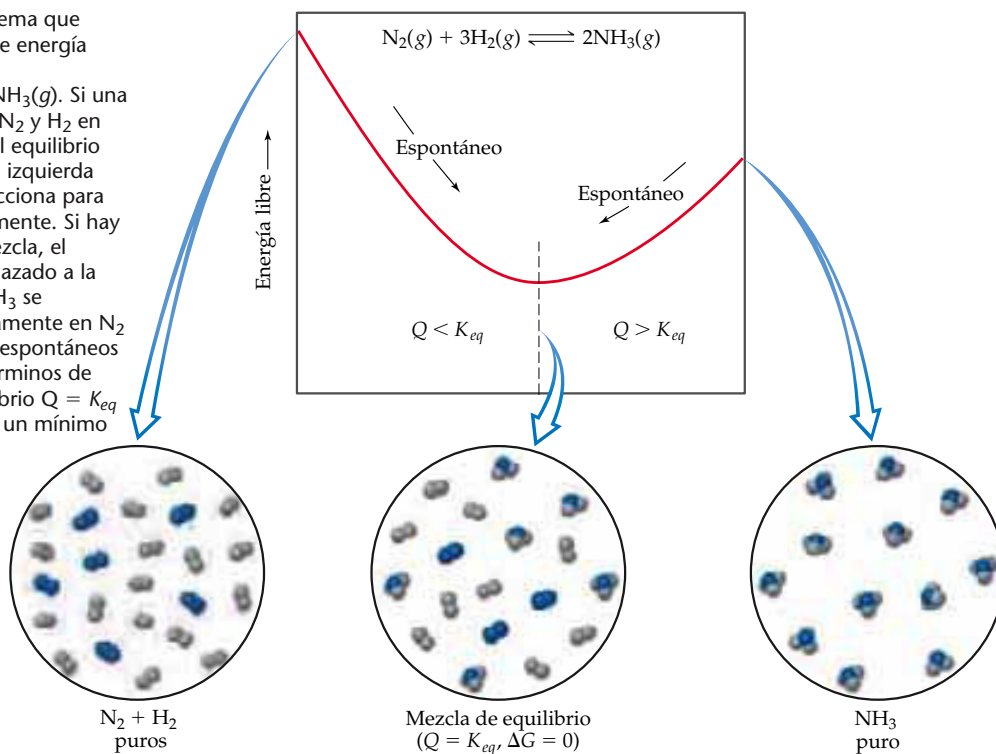


▲ **Figura 19.16** Josiah Willard Gibbs (1839–1903) fue la primera persona a la que se otorgó un doctorado en Ciencias por una universidad estadounidense (Yale, 1863). Desde 1871 hasta su muerte tuvo a su cargo la cátedra de físico-matemáticas de Yale. Gibbs formuló gran parte de los fundamentos teóricos que dieron origen al desarrollo de la termodinámica química.



▲ **Figura 19.17** Analogía entre el cambio de energía potencial de una roca que rueda cuesta abajo (a) y el cambio de energía libre de una reacción espontánea (b). En (a) la posición de equilibrio está dada por la energía potencial mínima de que dispone el sistema. En (b) la posición de equilibrio está dada por la energía libre mínima de que dispone el sistema.

► **Figura 19.18** Esquema que representa los cambios de energía libre de la reacción  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . Si una mezcla tiene demasiado  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en comparación con  $\text{NH}_3$ , el equilibrio está muy desplazado a la izquierda ( $Q < K_{eq}$ ) y la mezcla reacciona para formar  $\text{NH}_3$  espontáneamente. Si hay demasiado  $\text{NH}_3$  en la mezcla, el equilibrio está muy desplazado a la derecha ( $Q > K_{eq}$ ) y el  $\text{NH}_3$  se descompone espontáneamente en  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . Estos dos procesos espontáneos son "cuesta abajo" en términos de energía libre. En el equilibrio  $Q = K_{eq}$  y la energía libre alcanza un mínimo ( $\Delta G = 0$ ).



Supóngase que se tiene un recipiente de reacción que permite mantener una temperatura y presión constantes, y un catalizador que hace posible que la reacción avance a una velocidad razonable. ¿Qué ocurrirá si se carga el recipiente con un cierto número de moles de  $\text{N}_2$  y tres veces ese número de moles de  $\text{H}_2$ ? Como vimos en la figura 15.6(a), el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  reaccionarán espontáneamente para formar  $\text{NH}_3$  hasta alcanzar el equilibrio. De modo análogo, la figura 15.6(b) muestra que si se carga el recipiente con  $\text{NH}_3$  puro, éste se descompondrá espontáneamente en  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  hasta alcanzar el equilibrio. En ambos casos la energía libre del sistema disminuye camino al equilibrio, el cual representa un mínimo de la energía libre. Estos casos se ilustran en la figura 19.18 ▲.

Éste es un buen momento para recordar el significado del cociente de reacción,  $Q$ , de un sistema que no está en equilibrio. ∞ (Sección 15.5) Recuérdese que cuando  $Q < K_{eq}$ , hay un exceso de reactivos con respecto a los productos. La reacción avanzará espontáneamente en el sentido directo hasta alcanzar el equilibrio. Cuando  $Q > K_{eq}$ , la reacción se llevará a cabo espontáneamente en el sentido inverso. En el equilibrio  $Q = K_{eq}$ . Estos puntos se ilustran en la figura 19.18. En la Sección 19.7 veremos cómo se calcula, con base en el valor de  $Q$ , el valor de  $\Delta G$  de los sistemas que no están en equilibrio.

### Cambios de energía libre estándar

La energía libre es una función de estado, lo mismo que la entalpía. Podemos tabular las **energías libres estándar de formación** de las sustancias, del mismo modo que se hace con las entalpías estándar de formación. ∞ (Sección 5.7) Es importante recordar que los valores estándar de estas funciones implican un conjunto específico de condiciones, o estados estándar. El estado estándar para sustancias gaseosas es una presión de 1 atm. En el caso de sustancias sólidas, el estado estándar es el

sólido puro; en el de las líquidas, el líquido puro. Tratándose de sustancias en disolución, el estado estándar es normalmente una concentración de 1 M. (En el trabajo de precisión puede ser necesario hacer ciertas correcciones, pero no es necesario preocuparse ahora por ellas.) La temperatura que habitualmente se elige para fines de tabulación de datos es de 25°C, pero también calcularemos  $\Delta G^\circ$  a otras temperaturas. Como en el caso de los calores estándar de formación, la energía libre de los elementos en el estado estándar se ha fijado en cero. Esta elección arbitraria de un punto de referencia no tiene efecto alguno en la magnitud que realmente nos interesa; a saber, la *diferencia* de energía libre entre reactivos y productos. En la tabla 19.3 ► se resumen las reglas referentes a los estados estándar. El apéndice C incluye una lista de energías libres estándar de formación, que se denotan como  $\Delta G_f^\circ$ .

Las energías libres estándar de formación son útiles para calcular el *cambio de energía libre estándar* de los procesos químicos. El procedimiento es análogo al cálculo de  $\Delta H^\circ$  (Ecuación 5.31) y  $\Delta S^\circ$  (Ecuación 19.8):

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{productos}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{reactivos}) \quad [19.13]$$

**TABLA 19.3** Convenciones que se siguen para establecer energías libres estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gaseoso	Presión de 1 atm
Disolución	Concentración 1 M
Elementos	La energía libre estándar de formación de un elemento en su estado estándar se define como cero



### Una perspectiva más detallada ¿Qué tiene de “libre” la energía libre?

La energía libre de Gibbs es una magnitud termodinámica notable. Por ser tantas las reacciones químicas que se llevan a cabo en condiciones de presión y temperatura casi constantes, los químicos, bioquímicos e ingenieros emplean el signo y la magnitud del  $\Delta G$  como herramientas excepcionalmente útiles en el diseño y la aplicación de reacciones químicas y bioquímicas. Veremos ejemplos de la utilidad del  $\Delta G$  a lo largo del resto de este capítulo y del texto.

Son dos las preguntas comunes que suelen surgir cuando uno traba conocimiento con la energía libre de Gibbs: ¿qué nos dice el signo del  $\Delta G$  acerca de la espontaneidad de las reacciones? ¿Qué tiene de “libre” la energía libre? Intentaremos dar respuesta aquí a estas dos preguntas sobre la base de conceptos que estudiamos en el capítulo 5 y en secciones anteriores de éste.

En la Sección 19.2 vimos que la segunda ley de la termodinámica gobierna la espontaneidad de los procesos. Para aplicar la segunda ley (Ecuación 19.3), sin embargo, es necesario determinar  $\Delta S_{\text{univ}}$ , que suele ser difícil de evaluar. Con ayuda de la energía libre de Gibbs en condiciones de temperatura y presión constantes, podemos relacionar  $\Delta S_{\text{univ}}$  con magnitudes que dependen sólo de los cambios del sistema, a saber:  $\Delta H$  y  $\Delta S$  (como antes, si no asignamos un subíndice a estas magnitudes, nos referimos al sistema). El primer paso para visualizar esta relación es recordar la ecuación 19.1, según la cual a temperatura constante  $\Delta S$  es igual a la cantidad de calor que se transferiría al sistema en un proceso reversible dividida entre la temperatura:

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T \quad (T \text{ constante})$$

Recuérdese que, por ser la entropía una función de estado, éste es el cambio de entropía independientemente de que el sistema cambie reversible o irreversiblemente. De forma análoga, si  $T$  es constante, el cambio de entropía del entorno está dado por el cociente del calor que se transfiere al entorno,  $q_{\text{ent}}$ , entre la temperatura. Puesto que el calor que se transfiere al entorno debe transferirse desde el sistema, se sigue que  $q_{\text{ent}} = -q_{\text{sis}}$ . La combinación de estas ideas permite relacionar  $\Delta S_{\text{ent}}$  con  $q_{\text{sis}}$ :

$$\Delta S_{\text{ent}} = q_{\text{ent}}/T = -q_{\text{sis}}/T \quad (T \text{ constante}) \quad [19.14]$$

Si también  $P$  es constante,  $q_{\text{sis}} = q_p = \Delta H$  (Ecuación 5.10); por tanto,

$$\Delta S_{\text{ent}} = -q_{\text{sis}}/T = -\Delta H/T \quad (T, P \text{ constantes}) \quad [19.15]$$

Ahora podemos calcular  $\Delta S_{\text{univ}}$  en términos de  $\Delta S$  y  $\Delta H$  aplicando la ecuación 19.3:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ent}} = \Delta S - \Delta H/T \quad (T, P \text{ constantes}) \quad [19.16]$$

Por tanto, en condiciones de temperatura y presión constantes, la segunda ley (Ecuación 19.3) se convierte en:

$$\begin{aligned} \text{Proceso reversible:} \quad & \Delta S - \Delta H/T = 0 \\ \text{Proceso irreversible:} \quad & \Delta S - \Delta H/T > 0 \\ & (T, P \text{ constantes}) \quad [19.17] \end{aligned}$$

Ahora podemos ver la relación entre  $\Delta G$  y la segunda ley. Multiplicando las ecuaciones anteriores por  $-T$  y reorganizando llegamos a la conclusión siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Proceso reversible:} \quad & \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \\ \text{Proceso irreversible:} \quad & \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \\ & (T, P \text{ constantes}) \quad [19.18] \end{aligned}$$

Vemos que el signo de  $\Delta G$  permite concluir si la reacción es espontánea o no espontánea, o si está en equilibrio. También la magnitud de  $\Delta G$  es significativa. Una reacción con un  $\Delta G$  grande y negativo, como la combustión de gasolina, es mucho más capaz de realizar trabajo sobre el entorno que una reacción con un  $\Delta G$  pequeño y negativo, como la fusión de hielo a temperatura ambiente. De hecho, la termodinámica nos dice que *el cambio de energía libre de un proceso,  $\Delta G$ , es igual al máximo trabajo útil que el sistema puede realizar sobre su entorno en un proceso espontáneo que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes:*

$$w_{\text{máx}} = \Delta G \quad [19.19]$$

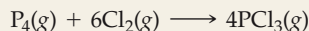
Esta relación explica por qué se llama *energía libre* al  $\Delta G$ . Se trata de la parte del cambio de energía de una reacción espontánea que está libre para realizar trabajo. El resto de la energía entra al ambiente en forma de calor.

¿Qué uso se le puede dar a este cambio de energía libre de una reacción química? La magnitud  $\Delta G^\circ$  nos dice si una mezcla de reactivos y productos, cada uno presente en condiciones estándar, reaccionaría espontáneamente en el sentido directo para formar más productos ( $\Delta G^\circ < 0$ ) o en el sentido inverso para formar más reactivos ( $\Delta G^\circ > 0$ ). Dado que están disponibles los valores de  $\Delta G_f^\circ$  de un gran número de sustancias, es fácil calcular el cambio de energía libre estándar de muchas reacciones de interés.

En los procesos que no son espontáneos ( $\Delta G > 0$ ), el cambio de energía libre es una medida de la cantidad *mínima* de trabajo que habría que realizar para que el proceso se lleve a cabo. En los casos reales siempre es necesario realizar más de esta cantidad mínima teórica, debido a las ineficiencias en la forma en que ocurren los cambios.

### EJERCICIO TIPO 19.8

(a) Con base en datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre estándar de la reacción siguiente a 298 K:



(b) ¿Cuál es el  $\Delta G^\circ$  de la inversa de la reacción anterior?

#### Solución

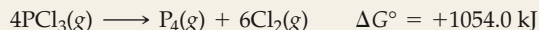
**Análisis y estrategia:** Se pide calcular el cambio de energía libre de la reacción indicada, y luego determinar el cambio de energía libre de su inversa. Para ello se consultan los valores de energía libre de los productos y reactivos, se multiplican las cantidades molares por los coeficientes de la ecuación balanceada y se resta el total de los reactivos del total de los productos.

**Resolución:** (a) El  $\text{Cl}_2(\text{g})$  está en su estado estándar, de modo que el  $\Delta G_f^\circ$  de este reactivo es cero. Con base en la ecuación balanceada y el apéndice C se tiene que:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= 4\Delta G_f^\circ[\text{PCl}_3(\text{g})] - \Delta G_f^\circ[\text{P}_4(\text{g})] - 6\Delta G_f^\circ[\text{Cl}_2(\text{g})] \\ &= 4(-269.6 \text{ kJ/mol}) - (24.4) - 0 \\ &= -1054.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

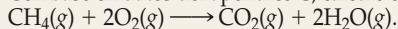
El hecho de que  $\Delta G^\circ$  es negativo nos dice que una mezcla de  $\text{P}_4(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$  y  $\text{PCl}_3(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ , con cada componente presente a una presión parcial de 1 atm, reaccionaría espontáneamente en el sentido directo para formar más  $\text{PCl}_3$ . Recuérdese, sin embargo, que el valor de  $\Delta G^\circ$  nada nos dice acerca de la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción.

(b) Recuérdese que  $\Delta G = G(\text{productos}) - G(\text{reactivos})$ . Si se invierte la reacción, se invierten los papeles de los reactivos y de los productos. Por tanto, al invertir la reacción cambia el signo de  $\Delta G$ , del mismo modo que al invertir la reacción cambia el signo de  $\Delta H$ .  $\infty$  (Sección 5.4) Así pues, con base en el resultado del inciso (a):



### EJERCICIO DE APLICACIÓN

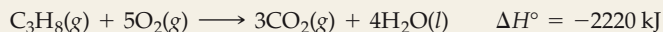
Con base en datos del apéndice C, calcule el  $\Delta G^\circ$  a 298 K de la combustión de metano:



**Respuesta:**  $-800.7 \text{ kJ}$

### EJERCICIO TIPO 19.9

En la Sección 5.7 se aplicó la ley de Hess para calcular el  $\Delta H^\circ$  de la combustión de propano gaseoso a 298 K (véase la Figura 5.22):



(a) Sin usar datos del apéndice C, prediga si el  $\Delta G^\circ$  de esta reacción será más negativo o menos negativo que  $\Delta H^\circ$ . (b) Con base en datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre estándar de la reacción a 298 K. ¿Es acertada su predicción del inciso (a)?

**Solución**

**Análisis y estrategia:** En el inciso (a) se debe predecir el valor relativo de  $\Delta G^\circ$  con respecto a  $\Delta H^\circ$  con base en la ecuación balanceada de la reacción. En el inciso (b) se debe calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  y compararlo con la predicción cualitativa. El cambio de energía libre incorpora tanto el cambio de entalpía como el cambio de entropía de la reacción (Ecuación 19.11), así que, en condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para determinar si  $\Delta G^\circ$  es más negativo o menos negativo que  $\Delta H^\circ$ , es necesario establecer el signo del término  $T\Delta S^\circ$ .  $T$  es la temperatura absoluta, 298 K, por lo que es un número positivo. Se puede predecir el signo de  $\Delta S^\circ$  examinando la reacción.

**Resolución:** (a) Vemos que los reactivos comprenden 6 mol de gas, y los productos, 3 mol de gas y 4 mol de líquido. Así pues, el número de moles de gas ha disminuido en grado importante durante la reacción. Aplicando las reglas generales analizadas en la Sección 19.3, es de esperar que una disminución del número de moléculas de gas origine una disminución de la entropía del sistema: los productos están menos desordenados que los reactivos. Por consiguiente, esperaríamos que  $\Delta S^\circ$  y  $T\Delta S^\circ$  fuesen números negativos. Puesto que estamos restando  $T\Delta S^\circ$ , que es un número negativo, predeciríamos que  $\Delta G^\circ$  es *menos negativo* que  $\Delta H^\circ$ .

(b) Con base en la ecuación 19.13 y valores del apéndice C se calcula el valor de  $\Delta G^\circ$ :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 3\Delta G_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta G_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] - 5\Delta G_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] \\ &= 3 \text{ mol}(-394.4 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol}(-237.13 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad 1 \text{ mol}(-23.47 \text{ kJ/mol}) - 5 \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) = -2108 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Adviértase que se ha tenido el cuidado de usar el valor de  $\Delta G_f^\circ$  del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; al igual que en el cálculo de valores de  $\Delta H$ , las fases de los reactivos y productos son importantes. En concordancia con lo predicho,  $\Delta G^\circ$  es menos negativo que  $\Delta H^\circ$  porque la entropía disminuye durante la reacción.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Considere la combustión del propano para formar  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a 298 K:  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . ¿Cómo esperaría usted que fuese  $\Delta G^\circ$ : más negativo o menos negativo que  $\Delta H^\circ$ ?

**Respuesta:** más negativo

## 19.6 Energía libre y temperatura

Hemos visto que las tablas de  $\Delta G_f^\circ$ , como las del apéndice C, permiten calcular  $\Delta G^\circ$  de reacciones a la temperatura estándar de 25°C. Sin embargo, en muchas ocasiones nos interesa examinar reacciones a otras temperaturas. ¿Cómo influye el cambio de temperatura en el cambio de energía libre? Veamos de nuevo la ecuación 19.11:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + (-T\Delta S)$$

término de  
entalpía

término de  
entropía

Adviértase que se ha escrito la expresión de  $\Delta G$  como una suma de dos contribuciones: un término de entalpía,  $\Delta H$ , y un término de entropía,  $-T\Delta S$ . El hecho de que el valor de  $-T\Delta S$  dependa directamente de la temperatura absoluta significa que  $\Delta G$  varía con la temperatura.  $T$  es un número positivo en todas las temperaturas distintas del cero absoluto. Sabemos que el término de entalpía,  $\Delta H$ , puede ser positivo o negativo. El término de entropía,  $-T\Delta S$ , también puede ser positivo o negativo. Cuando  $\Delta S$  es positivo, lo que significa que el estado final es más desordenado que el estado inicial, el término  $-T\Delta S$  es negativo. Cuando  $\Delta S$  es negativo, el término  $-T\Delta S$  es positivo.

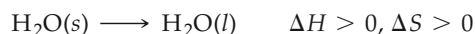
El signo de  $\Delta G$ , que nos dice si un proceso es espontáneo, dependerá de los signos y magnitudes de  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$ . Cuando ambos términos son negativos,  $\Delta G$  es siempre negativo y el proceso será espontáneo en todas las temperaturas. De forma

TABLA 19.4 Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones

$\Delta H$	$\Delta S$	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características de la reacción	Ejemplo
-	+	-	Siempre negativo	Espontánea a todas las temperaturas	$2\text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$
+	-	+	Siempre positivo	No espontánea a todas las temperaturas; reacción inversa siempre espontánea	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
-	-	+	Negativo a baja $T$ ; positivo a alta $T$	Espontánea a baja $T$ ; se torna no espontánea a alta $T$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	-	Positivo a baja $T$ ; negativo a alta $T$	No espontánea a baja $T$ ; se torna espontánea a alta $T$	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

análoga, cuando  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$  son positivos,  $\Delta G$  es siempre positivo y el proceso no será espontáneo a ninguna temperatura (el proceso inverso será espontáneo a todas las temperaturas). Cuando  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$  tienen signos opuestos, en cambio, el signo de  $\Delta G$  dependerá de las magnitudes de estos dos términos. En estos casos la temperatura es una consideración importante. En general,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  cambian muy poco con la temperatura. Sin embargo, el valor de  $T$  influye directamente en la magnitud de  $-T\Delta S$ . A medida que la temperatura aumenta, la magnitud del término  $-T\Delta S$  aumenta y se torna relativamente más importante para determinar el signo y la magnitud de  $\Delta G$ .

Por ejemplo, considérese una vez más la fusión del hielo a agua líquida a una presión de 1 atm (Figura 19.3):



Este proceso es endotérmico, lo que significa que  $\Delta H$  es positivo. Sabemos además que la entropía aumenta durante este proceso, por lo que  $\Delta S$  es positivo y  $-T\Delta S$  es negativo. A temperaturas abajo de  $0^\circ\text{C}$  la magnitud de  $\Delta H$  es mayor que la de  $-T\Delta S$ ; por tanto, el término positivo de entalpía predomina y da lugar a un valor positivo de  $\Delta G$ . El valor positivo de  $\Delta G$  significa que la fusión del hielo no es espontánea a  $T < 0^\circ\text{C}$ ; en cambio, el proceso inverso, la congelación de agua líquida a hielo, es espontánea a estas temperaturas. ¿Qué ocurre a temperaturas mayores de  $0^\circ\text{C}$ ? A medida que la temperatura aumenta, también lo hace la magnitud del término de entropía,  $-T\Delta S$ . Cuando  $T > 0^\circ\text{C}$ , la magnitud de  $-T\Delta S$  es mayor que la magnitud de  $\Delta H$ . A estas temperaturas el término negativo de entropía predomina, lo que da lugar a un valor negativo de  $\Delta G$ . El valor negativo de  $\Delta G$  nos dice que la fusión del hielo es espontánea a  $T > 0^\circ\text{C}$ . En el punto de fusión normal del agua,  $T = 0^\circ\text{C}$ , las dos fases están en equilibrio. Recuérdese que  $\Delta G = 0$  en el equilibrio; en  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$  tienen la misma magnitud y signos opuestos, de modo que se cancelan mutuamente y dan  $\Delta G = 0$ .

En la tabla 19.4  $\blacktriangle$  se dan las posibles situaciones de los signos relativos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , junto con ejemplos de cada una. Aplicando los conceptos que hemos formulado para predecir cambios de entropía, en muchos casos es posible predecir cómo cambiará  $\Delta G$  con la temperatura.

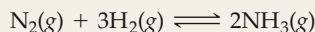
Nuestro análisis de la dependencia de  $\Delta G$  respecto a la temperatura también es pertinente a los cambios de energía libre estándar. Como vimos en el EJERCICIO TIPO 19.9, en las condiciones estándar la ecuación 19.11 se convierte en:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [19.20]$$

Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K se calculan fácilmente a partir de los datos tabulados en el apéndice C. Si se supone que los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no cambian con la temperatura, la ecuación 19.20 permite estimar el valor de  $\Delta G^\circ$  a temperaturas distintas de 298 K. Ilustraremos este procedimiento en el EJERCICIO TIPO 19.10.

#### EJERCICIO TIPO 19.10

En el proceso Haber para la producción de amoníaco interviene el equilibrio siguiente:



Suponga que el  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta S^\circ$  de esta reacción no cambian con la temperatura. (a) Prediga el sentido en el que cambia el  $\Delta G^\circ$  de esta reacción al aumentar la temperatura. (b) Calcule los valores de  $\Delta G^\circ$  de la reacción a 25°C y a 500°C.

**Solución:**

**Análisis y estrategia:** En el inciso (a) se pide predecir el sentido en el que cambia el  $\Delta G^\circ$  de la reacción de síntesis de amoníaco al aumentar la temperatura. Para ello es necesario establecer el signo del  $\Delta S$  de la reacción. En el inciso (b) se debe determinar el  $\Delta G^\circ$  de la reacción a dos temperaturas distintas.

**Resolución:** (a) La ecuación 19.20 nos dice que  $\Delta G^\circ$  es la suma del término de entalpía  $\Delta H^\circ$  y el término de entropía  $-T\Delta S^\circ$ . La dependencia de  $\Delta G^\circ$  respecto de la temperatura proviene del término de entropía. Es de esperar que el  $\Delta S^\circ$  de esta reacción sea negativo porque el número de moles de gas es menor en los productos. Debido a que  $\Delta S^\circ$  es negativo el término  $-T\Delta S^\circ$  es positivo y crece al aumentar la temperatura. En consecuencia,  $\Delta G^\circ$  se hace menos negativo (o más positivo) al aumentar la temperatura. Por tanto, la fuerza motriz de la formación de  $\text{NH}_3$  disminuye al aumentar la temperatura.

(b) El  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta S^\circ$  de la reacción se calculan fácilmente con base en los datos del apéndice C. De hecho, ¡ya lo hemos calculado! En el EJERCICIO TIPO 15.13 (Sección 15.6) calculamos el valor de  $\Delta H^\circ$ , y el valor de  $\Delta S^\circ$ , en el EJERCICIO TIPO 19.7:  $\Delta H^\circ = -92.38 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 198.4 \text{ J/K}$ . Si se supone que estos valores no cambian con la temperatura, se puede calcular  $\Delta G^\circ$  a cualquier temperatura mediante la ecuación 19.20. En  $T = 298 \text{ K}$  se tiene:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -92.38 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-198.4 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= -92.38 \text{ kJ} + 59.1 \text{ kJ} = -33.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

En  $T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -92.38 \text{ kJ} - (773 \text{ K})\left(-198.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right)\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= -92.38 \text{ kJ} + 153 \text{ kJ} = 61 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Adviértase que se ha tenido el cuidado de convertir  $-T\Delta S^\circ$  a unidades de kJ para poder sumarlo a  $\Delta H$ , que tiene unidades de kJ.

**Comentario:** Un aumento de temperatura de 298 K a 773 K cambia  $\Delta G^\circ$  de  $-33.3 \text{ kJ}$  a  $+61 \text{ kJ}$ . Desde luego, el resultado a 773 K depende del supuesto de que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no cambian con la temperatura. De hecho, estos valores cambian levemente con la temperatura. No obstante, el resultado a 773 K es seguramente una aproximación razonable. El incremento positivo de  $\Delta G^\circ$  al aumentar  $T$  coincide con nuestra predicción del inciso (a) de este ejercicio. El resultado indica que una mezcla de  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{NH}_3(\text{g})$ , cada uno presente a una presión parcial de 1 atm, reaccionará espontáneamente a 298 K para formar más  $\text{NH}_3(\text{g})$ . En cambio, a 773 K el valor positivo de  $\Delta G^\circ$  nos dice que la reacción inversa es espontánea. Así pues, cuando se calienta a 773 K la mezcla de tres gases, cada uno a una presión parcial de 1 atm, parte del  $\text{NH}_3(\text{g})$  se descompone espontáneamente en  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2(\text{g})$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) Con base en las entalpías estándar de formación y las entropías estándar del apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K de la reacción siguiente:  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ . (b) A partir de los valores obtenidos en el inciso (a), estime  $\Delta G^\circ$  a 400 K.

**Respuestas:** (a)  $\Delta H^\circ = -196.6 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S^\circ = -189.6 \text{ J/K}$ ; (b)  $\Delta G^\circ = -120.8 \text{ kJ}$



Ejercicios con el CD-ROM  
Energía libre de Gibbs  
(Gibbs Free Energy)



Ejercicios con el CD-ROM  
Bolsas de aire  
(Air Bags)



Ejercicios con el CD-ROM  
Formación de agua  
(Formation of Water)

## 19.7 Energía libre y constante de equilibrio

En la Sección 19.5 vimos una relación especial entre  $\Delta G$  y el equilibrio: en un sistema en equilibrio,  $\Delta G = 0$ . Hemos visto además cómo se usan los datos termodinámicos tabulados, como los del apéndice C, para calcular valores de cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ . En esta última sección del presente capítulo aprenderemos otras dos formas de emplear la energía libre como una poderosa herramienta para el análisis de las reacciones químicas. Primero, aprenderemos a usar el valor de  $\Delta G^\circ$  para calcular el valor de  $\Delta G$  en condiciones *no estándar*. Segundo, veremos cómo se relaciona directamente el valor de  $\Delta G^\circ$  de una reacción con el valor de la constante de equilibrio de la reacción.



En la tabla 19.3 se da el conjunto de condiciones estándar a las que atañen los valores de  $\Delta G^\circ$ . Casi todas las reacciones químicas se llevan a cabo en condiciones no estándar. En todo proceso químico la relación general entre el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , y el cambio de energía libre en cualesquiera otras condiciones,  $\Delta G$ , está dado por la expresión siguiente:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad [19.21]$$

En esta ecuación  $R$  es la constante del gas ideal,  $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ;  $T$  es la temperatura absoluta y  $Q$  es el cociente de reacción que corresponde a la mezcla de reacción específica en cuestión.  $\infty$  (Sección 15.5) Recuérdese que la expresión de  $Q$  es idéntica a la expresión de la constante de equilibrio, salvo que los reactivos y productos no están necesariamente en equilibrio.

En condiciones estándar las concentraciones de todos los reactivos y productos son iguales a 1. Así pues, en condiciones estándar  $Q = 1$  y, por tanto,  $\ln Q = 0$ . Vemos que la ecuación 19.21 se simplifica por tanto a  $\Delta G = \Delta G^\circ$  en condiciones estándar, como debe ser.

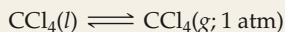
### EJERCICIO TIPO 19.11

Como vimos en la Sección 11.5, el *punto de ebullición normal* es la temperatura a la que un líquido puro está en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm. (a) Escriba la ecuación química que define el punto de ebullición normal del tetracloruro de carbono líquido,  $\text{CCl}_4(l)$ . (b) ¿Cuál es el valor del  $\Delta G^\circ$  del equilibrio del inciso (a). (c) Estime el punto de ebullición normal del  $\text{CCl}_4$  con base en datos termodinámicos del apéndice C y la ecuación 19.20.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** (a) Se debe formular una ecuación química que describa el equilibrio físico entre  $\text{CCl}_4$  líquido y gaseoso en el punto de ebullición normal. (b) Se debe determinar el valor del  $\Delta G^\circ$  del  $\text{CCl}_4$  en equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal. (c) Se pide estimar el punto de ebullición normal del  $\text{CCl}_4$  con base en datos termodinámicos disponibles.

**Resolución:** (a) El punto de ebullición normal del  $\text{CCl}_4$  es la temperatura a la que el  $\text{CCl}_4$  líquido puro está en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm:



(b) En el equilibrio,  $\Delta G = 0$ . En todo equilibrio en el punto de ebullición normal, tanto el líquido como el vapor están en su estado estándar (Tabla 19.3). En consecuencia,  $Q = 1$ ,  $\ln Q = 0$  y  $\Delta G = \Delta G^\circ$  en este proceso. Por tanto, se concluye que  $\Delta G^\circ = 0$  en los equilibrios pertinentes a puntos de fusión normales y a puntos de sublimación normales de sólidos.

(c) Al combinar la ecuación 19.20 con el resultado del inciso (b), se tiene la siguiente igualdad en el punto de ebullición normal  $T_e$  del  $\text{CCl}_4(l)$  o de cualquier otro líquido puro:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_e \Delta S^\circ = 0$$

Despejando  $T_e$  de la ecuación, se obtiene  $T_e = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ . En términos estrictos, serían necesarios los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  del equilibrio entre  $\text{CCl}_4(l)$  y  $\text{CCl}_4(g)$  en el punto de ebullición normal para hacer este cálculo. Sin embargo, se puede *estimar* el punto de ebullición con base en los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K, que se pueden obtener de los datos del apéndice C y de las ecuaciones 5.31 y 19.8:

$$\Delta H^\circ = (1 \text{ mol})(-106.7 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(-139.3 \text{ kJ/mol}) = +32.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = (1 \text{ mol})(309.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) - (1 \text{ mol})(214.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = +95.0 \text{ J/K}$$

Adviértase que, como se esperaba, el proceso es endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) y produce más desorden ( $\Delta S > 0$ ). Ahora podemos usar estos valores para estimar la  $T_e$  del  $\text{CCl}_4(l)$ :

$$T_e = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \left( \frac{32.6 \text{ kJ}}{95.0 \text{ J/K}} \right) \left( \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = 343 \text{ K} = 70^\circ\text{C}$$

Obsérvese además que se ha aplicado el factor de conversión entre J y kJ para asegurar que concuerden las unidades de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ .

**Comprobación:** El punto de ebullición normal experimental del  $\text{CCl}_4(l)$  es de  $76.5^\circ\text{C}$ . La pequeña desviación de nuestro estimado respecto al valor experimental se debe al supuesto de que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no cambian con la temperatura.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

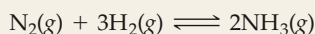
Estime el punto de ebullición normal, en K, del bromo elemental,  $\text{Br}_2(l)$ , con base en datos del apéndice C. (El valor experimental se incluye en la tabla 11.3.)

**Respuesta:** 330 K

Cuando las concentraciones de los reactivos y productos no son las estándar, es necesario calcular el valor de  $Q$  para determinar el valor de  $\Delta G$ . La forma de hacerlo se ilustra en el siguiente EJERCICIO TIPO 19.12.

### EJERCICIO TIPO 19.12

Proseguiremos la exploración del proceso Haber de síntesis de amoníaco:



Calcule  $\Delta G$  a 298 K de la mezcla de reacción compuesta de 1.0 atm de  $\text{N}_2$ , 3.0 atm de  $\text{H}_2$  y 0.50 atm de  $\text{NH}_3$ .

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide calcular  $\Delta G$  en condiciones no estándar. Para aplicar la ecuación 19.21 es necesario calcular antes el valor del cociente de reacción  $Q$  con las presiones parciales especificadas de los gases.

#### Resolución:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(0.50)^2}{(1.0)(3.0)^3} = 9.3 \times 10^{-3}$$

En el EJERCICIO TIPO 19.10 se calculó el  $\Delta G^\circ$  de esta reacción:  $\Delta G^\circ = -33.3$  kJ. Sin embargo, debemos hacer algunos cambios a las unidades de esta cantidad aplicando la ecuación 19.21. Para que las unidades concuerden correctamente, expresaremos  $\Delta G^\circ$  en unidades de kJ/mol. El término “por mol” significará aquí “por mol de la reacción tal como está escrita”. Así pues, usaremos  $\Delta G^\circ = -33.3$  kJ/mol, que implica por mol de  $\text{N}_2$ , por tres moles de  $\text{H}_2$  y por dos moles de  $\text{NH}_3$ . Ahora podemos emplear la ecuación 19.21 para calcular el  $\Delta G$  en estas condiciones no estándar:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ &= (-33.3 \text{ kJ/mol}) + (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})(1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) \ln (9.3 \times 10^{-3}) \\ &= (-33.3 \text{ kJ/mol}) + (-11.6 \text{ kJ/mol}) = -44.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Vemos que  $\Delta G$  se torna más negativo y cambia de  $-33.3$  kJ/mol a  $-44.9$  kJ/mol cuando las presiones de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  cambian, de 1.0 atm cada una (condiciones estándar,  $\Delta G^\circ$ ) a 1.0 atm, 3.0 atm y 0.50 atm, respectivamente. El valor negativo más grande de  $\Delta G$  indica una “fuerza motriz” mayor para producir  $\text{NH}_3$ . Se habría hecho la misma predicción con base en el principio de Le Châtelier.  $\infty$  (Sección 15.6) Con respecto a las condiciones estándar, se ha aumentado la presión de un reactivo ( $\text{H}_2$ ) y se ha reducido la presión del producto ( $\text{NH}_3$ ). El principio de Le Châtelier predice que ambos cambios deben desplazar más la reacción hacia el lado del producto, por lo cual se forma más  $\text{NH}_3$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el  $\Delta G$  a 298 K de la reacción entre nitrógeno e hidrógeno para formar amoníaco si la mezcla de reacción consiste en 0.50 atm de  $\text{N}_2$ , 0.75 atm de  $\text{H}_2$  y 2.0 atm de  $\text{NH}_3$ .

**Respuesta:**  $-26.0$  kJ/mol

Ahora podemos deducir la relación entre  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , a partir de la ecuación 19.21. En el equilibrio,  $\Delta G = 0$ . Además, recuérdese que el cociente de reacción  $Q$  es igual a la constante de equilibrio cuando el sistema está en equilibrio. Por tanto, en el equilibrio, la ecuación 19.21 se transforma como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ 0 &= \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_{eq}\end{aligned}\quad [19.22]$$

De la ecuación 19.22 vemos que si  $\Delta G^\circ$  es negativo, entonces  $\ln K_{eq}$  debe ser positivo. Un valor positivo de  $\ln K_{eq}$  significa que  $K_{eq} > 1$ . Por tanto, cuanto más negativo es  $\Delta G^\circ$ , tanto más grande es la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ . A la inversa, si  $\Delta G^\circ$  es positivo, entonces  $\ln K_{eq}$  es negativo, lo que significa que  $K_{eq} < 1$ . En resumen:

$$\Delta G^\circ \text{ negativo: } K_{eq} > 1$$

$$\Delta G^\circ \text{ cero: } K_{eq} = 1$$

$$\Delta G^\circ \text{ positivo: } K_{eq} < 1$$

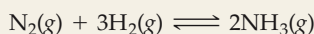
La ecuación 19.22 también permite calcular el valor de  $K_{eq}$  si se conoce el valor de  $\Delta G^\circ$ . Si se despeja  $K_{eq}$  de la ecuación, se obtiene

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad [19.23]$$

Como señalamos en el EJERCICIO TIPO 19.10, es necesario cierto cuidado al elegir las unidades. Expresaremos  $\Delta G^\circ$  en kJ/mol. Con respecto a los reactivos y productos de la expresión de la constante de equilibrio seguiremos las siguientes convenciones: las presiones de gases se dan en atm; las concentraciones de soluciones se dan en moles por litro (molaridad); y los sólidos, líquidos y disolventes no aparecen en la expresión.  $\infty$  (Sección 15.3) En el EJERCICIO TIPO 19.13 se ilustra el uso de la ecuación 19.23.

### EJERCICIO TIPO 19.13

Calcule, con base en las energías libres estándar de formación, la constante de equilibrio  $K_{eq}$  a 25°C de la reacción del proceso Haber:



#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide usar la ecuación 19.23 para evaluar la constante de equilibrio de la formación de  $\text{NH}_3(\text{g})$  a partir de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2(\text{g})$ . La expresión de la  $K_{eq}$  de esta reacción se escribe como sigue:

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3}$$

donde las presiones de los gases se expresan en atmósferas. El cambio de energía libre estándar de la reacción se calculó en el EJERCICIO TIPO 19.10:  $\Delta G^\circ = -33.3 \text{ kJ/mol} = -33,300 \text{ J/mol}$  (recuérdese que usamos kJ/mol o J/mol como unidades de  $\Delta G^\circ$  al aplicar las ecuaciones 19.14, 19.15 o 19.16).

**Resolución:** Con este valor podemos calcular  $-\Delta G^\circ/RT$ , el exponente de la ecuación 19.23:

$$\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-33,300 \text{ J/mol})}{[(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})]} = 13.4$$

Ahora insertamos este valor en la ecuación 19.22 para obtener  $K_{eq}$ :

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{13.4} = 7 \times 10^5$$

**Comentario:** Esta constante de equilibrio es grande, lo cual indica que se favorece el producto,  $\text{NH}_3$ , en la mezcla de equilibrio a 25°C. Las constantes de equilibrio a temperaturas de 300°C a 600°C, dadas en la tabla 15.2, son mucho más pequeñas que el valor a 25°C. Es evidente que un equilibrio a temperatura baja favorece la producción de amoníaco más que una a temperatura alta. No obstante, el proceso Haber se lleva a cabo a temperaturas elevadas porque la reacción es sumamente lenta a temperatura ambiente.

**Recordatorio:** La termodinámica nos da el sentido y la medida de una reacción, pero nada nos dice acerca de la velocidad a la que se llevará a cabo. Si se hallase un catalizador que permitiera que la reacción se llevase a cabo con rapidez a temperatura ambiente, no se necesitarían grandes presiones para forzar el desplazamiento del equilibrio hacia el  $\text{NH}_3$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

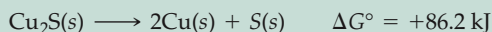
Con base en datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , y la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , a 298 K de la reacción siguiente:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HBr}(\text{g})$ .

**Respuesta:**  $-106.4 \text{ kJ/mol}$ ;  $5 \times 10^{18}$

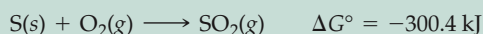


## Química y vida Cómo impulsar las reacciones no espontáneas

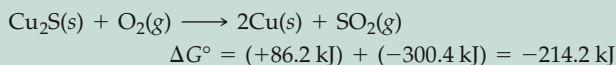
Muchas reacciones químicas deseables, entre ellas un gran número que son fundamentales para los sistemas vivos, son no espontáneas tal como se escriben. Por ejemplo, considérese la extracción de cobre metálico del mineral *calcocita*, que contiene  $\text{Cu}_2\text{S}$ . La descomposición del  $\text{Cu}_2\text{S}$  en sus elementos no es espontánea:



Debido a que el  $\Delta G^\circ$  es muy positivo, no podemos obtener  $\text{Cu}(s)$  directamente por medio de esta reacción. En su lugar, debemos hallar alguna forma de “realizar trabajo” sobre la reacción para forzarla a llevarse a cabo como deseamos. Esto se puede hacer acoplando la reacción a otra de modo que la reacción global sea espontánea. Por ejemplo, podemos imaginar que el  $\text{S}(s)$  reacciona con  $\text{O}_2(g)$  para formar  $\text{SO}_2(g)$ :



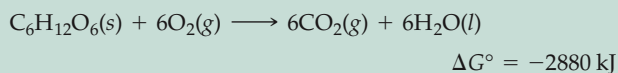
Acoplando estas dos reacciones podemos extraer gran parte del cobre metálico mediante una reacción espontánea:



En esencia, hemos utilizado la reacción espontánea de  $\text{S}(s)$  con  $\text{O}_2(g)$  a fin de aportar la energía libre necesaria para extraer el cobre metálico del mineral.

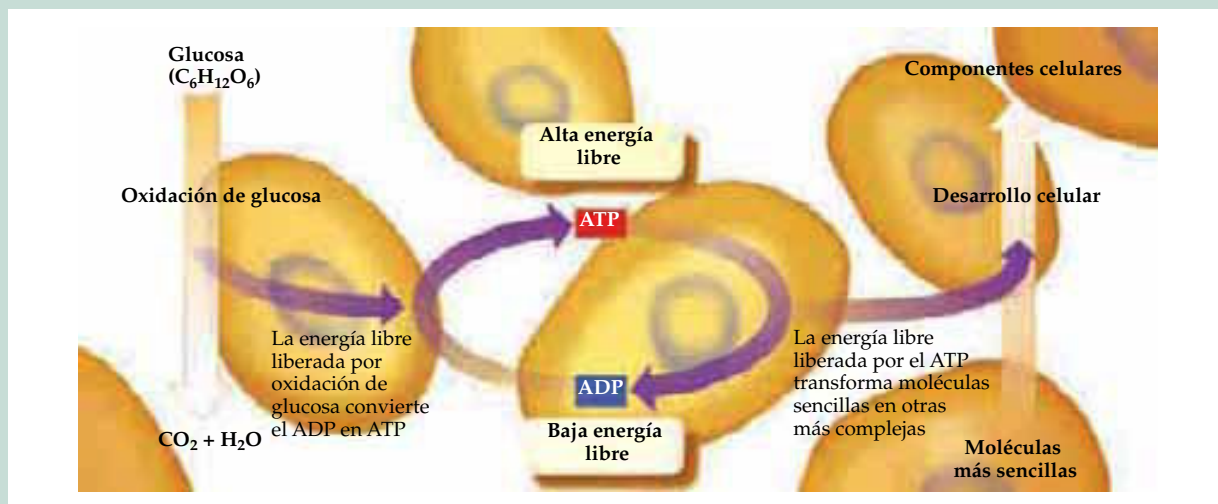
Los sistemas biológicos emplean el mismo principio de usar reacciones espontáneas para impulsar otras no espontáneas. Muchas de las reacciones bioquímicas que son indispensables para la formación y conservación de estructuras biológicas sumamente ordenadas no son espontáneas. Se consigue que estas reacciones necesarias

se lleven a cabo acoplándolas con reacciones espontáneas que liberan energía. El metabolismo de los alimentos es la fuente habitual de la energía libre que se necesita para realizar el trabajo de mantener los sistemas biológicos. Por ejemplo, la oxidación completa del azúcar *glucosa*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , genera una energía libre considerable:



Esta energía se utiliza para impulsar reacciones no espontáneas en el organismo. Sin embargo, se necesita un medio para transportar la energía liberada por el metabolismo de la glucosa a las reacciones que requieren energía. Un camino, que se muestra en la figura 19.19 ▼, implica la interconversión de trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés) y difosfato de adenosina (ADP, por sus siglas en inglés), moléculas que guardan relación con los componentes básicos de los ácidos nucleicos. La conversión de ATP en ADP libera energía libre ( $\Delta G^\circ = -30.5 \text{ kJ}$ ) que permite impulsar otras reacciones.

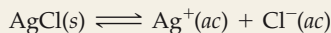
En el cuerpo humano el metabolismo de la glucosa se lleva a cabo mediante una compleja serie de reacciones, la mayor parte de las cuales desprenden energía libre. La energía libre desprendida durante estas etapas se utiliza en parte para convertir de nuevo ADP, de baja energía, en ATP, de alta energía. Es así como las interconversiones de ATP y ADP se emplean para almacenar energía durante el metabolismo y liberarla según se necesita para impulsar reacciones no espontáneas en el organismo. Si toma usted un curso de bioquímica, tendrá oportunidad de conocer mejor la serie de reacciones que permiten transportar energía libre a todo el cuerpo humano.



▲ **Figura 19.19** Esquema que representa parte de los cambios de energía libre que tienen lugar en el metabolismo celular. La oxidación de glucosa a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  produce energía libre. Esta energía libre liberada se utiliza para convertir ADP en ATP, con mayor contenido de energía. El ATP se utiliza luego, según se necesita, como fuente de energía para transformar moléculas sencillas en componentes celulares más complejos. Cuando el ATP libera su energía, se convierte otra vez en ADP.

**EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 19: Asociación de conceptos**

Considere las sales simples NaCl(s) y AgCl(s). Examinaremos los equilibrios de disolución de estas sales en agua para formar soluciones acuosas de iones:



(a) Calcule el valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K de cada una de las reacciones anteriores. (b) Los dos valores del inciso (a) son muy diferentes. ¿Se debe esta diferencia principalmente al término de entalpía, o al término de entropía del cambio de energía libre estándar? (c) Calcule los valores de  $K_{ps}$  de las dos sales a 298 K a partir de los valores de  $\Delta G^\circ$ . (d) Se considera al cloruro de sodio como una sal soluble, en tanto que el cloruro de plata se considera insoluble. ¿Son congruentes estas descripciones con las respuestas al inciso (c)? (e) ¿Cómo cambia el  $\Delta G^\circ$  del proceso de disolución de estas sales al aumentar  $T$ ? ¿Qué efecto debe tener este cambio en la solubilidad de las sales?

**Solución** (a) Emplearemos la ecuación 19.13 y los valores de  $\Delta G_f^\circ$  del apéndice C para calcular los valores de  $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$  de cada equilibrio. (Al igual que en la Sección 13.1, usaremos el subíndice “disoln” para indicar que se trata de magnitudes termodinámicas de la formación de una disolución.) Así resulta que:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{disoln}}^\circ(\text{NaCl}) &= (-261.9 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-384.0 \text{ kJ/mol}) \\ &= -9.1 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{disoln}}^\circ(\text{AgCl}) &= (+77.11 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-109.70 \text{ kJ/mol}) \\ &= +55.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

(b) Se puede escribir  $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$  como la suma de un término de entalpía,  $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$  y un término de entropía,  $-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$ :  $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ = \Delta H_{\text{disoln}}^\circ + -T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$ . Los valores de  $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$  y  $\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$  se calculan aplicando las ecuaciones 5.31 y 19.8. Después podremos calcular  $-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$  a  $T = 298$  K. Ya conocemos bien todos estos cálculos. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

Sal	$\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$	$\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$	$-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$
NaCl	+3.6 kJ/mol	+43.2 J/mol-K	-12.9 kJ/mol
AgCl	+65.7 kJ/mol	+34.3 J/mol-K	-10.2 kJ/mol

Los términos de entropía de la disolución de las dos sales son muy semejantes. Esto parece razonable porque cada proceso de disolución debe originar un aumento similar del desorden cuando la sal forma iones hidratados al disolverse.  $\infty$  (Sección 13.1) En cambio, se observa una diferencia muy grande en el término de entalpía de disolución de las dos sales. La diferencia entre los valores de  $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$  está dominada por la diferencia entre los valores de  $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$ .

(c) El producto de solubilidad,  $K_{ps}$ , es la constante de equilibrio del proceso de disolución.  $\infty$  (Sección 17.4) Por tanto, se puede relacionar  $K_{ps}$  directamente con  $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$  mediante la ecuación 19.23:

$$K_{ps} = e^{-\Delta G_{\text{disoln}}^\circ/RT}$$

Podemos calcular los valores de  $K_{ps}$  del mismo modo que aplicamos la ecuación 19.23 en el EJERCICIO TIPO 19.13. Usaremos los valores de  $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$  obtenidos en el inciso (a), sin olvidar convertirlos de kJ/mol a J/mol:

$$\text{NaCl: } K_{ps} = [\text{Na}^+(ac)][\text{Cl}^-(ac)] = e^{-(-9100)/[(8.314)(298)]} = e^{+3.7} = 40$$

$$\text{AgCl: } K_{ps} = [\text{Ag}^+(ac)][\text{Cl}^-(ac)] = e^{-(+55600)/[(8.314)(298)]} = e^{-22.4} = 1.9 \times 10^{-10}$$

El valor calculado de la  $K_{ps}$  del AgCl se aproxima mucho al que se incluye en el apéndice D.

(d) Una sal soluble es aquella que se disuelve en agua en una medida apreciable.  $\infty$  (Sección 4.2) El valor de la  $K_{ps}$  del NaCl es mayor que 1, lo que indica que el NaCl se disuelve en gran proporción. El valor de la  $K_{ps}$  del AgCl es muy pequeño, e indica que la sal se disuelve muy poco en agua. El cloruro de plata se debe considerar en efecto como una sal insoluble.

(e) Como es de esperar, el proceso de disolución tiene un valor positivo de  $\Delta S$  con ambas sales (Véase la tabla de la página anterior). Por tanto, el término de entropía del cambio de energía libre,  $-T\Delta S_{\text{disolv}}^{\circ}$ , es negativo. Si suponemos que  $\Delta H_{\text{disolv}}^{\circ}$  y  $\Delta S_{\text{disolv}}^{\circ}$  no cambian mucho con la temperatura, entonces un aumento de  $T$  hará que  $\Delta G_{\text{disolv}}^{\circ}$  sea más negativo. Por consiguiente, la fuerza motriz de la disolución de las sales aumentará con  $T$ . En la figura 13.17 se observa que la solubilidad del NaCl (y la de casi cualquier otra sal) aumenta con la temperatura.  $\infty$  (Sección 13.3)

## Resumen y términos clave

**Introducción y Sección 19.1** En este capítulo se examinaron algunos aspectos de la termodinámica química, el campo de la química que explora las relaciones energéticas. Casi todas las reacciones y procesos químicos tienen una direccionalidad inherente: son **espontáneos** en un sentido y no espontáneos en el sentido inverso. La espontaneidad de un proceso guarda relación con el camino termodinámico que el sistema sigue del estado inicial al estado final. En un **proceso reversible**, como la fusión y congelación de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$ , el sistema puede ir y venir entre estados a lo largo de un mismo camino. En un **proceso irreversible** el sistema no puede volver a su estado original por el mismo camino. Todo proceso espontáneo es irreversible.

**Sección 19.2** La naturaleza espontánea de los procesos guarda relación con una función termodinámica de estado llamada **entropía**. La entropía, que se denota como  $S$ , se relaciona con la aleatoriedad o desorden; cuanto mayor es el desorden, tanto más grande es la entropía. Un proceso que aumenta la aleatoriedad del sistema, como la expansión de un gas, origina un valor positivo de  $\Delta S$ . En un proceso que ocurre a temperatura constante, el cambio de entropía del sistema está dado por el cociente del calor absorbido por el sistema a lo largo de un camino reversible entre la temperatura:  $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ . La forma en que la entropía rige la espontaneidad de los procesos está dada por la **segunda ley de la termodinámica**, que gobierna el cambio de entropía del universo:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}}$ . La segunda ley establece que en un proceso reversible  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ ; en un proceso irreversible (espontáneo)  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ . Los valores de entropía se expresan habitualmente en unidades de joule por kelvin, J/K.

Un **sistema aislado** es aquel que no intercambia ni materia ni energía con su entorno. Con respecto a un sistema aislado la segunda ley exige que  $\Delta S_{\text{sis}}$  sea cero en los procesos reversibles y mayor que cero en los procesos irreversibles.

**Secciones 19.3 y 19.4** Los cambios de entropía de un sistema químico se asocian con un aumento en el número de formas posibles de disponer las partículas del sistema en el espacio. Las moléculas pueden cambiar su disposición moviéndose de diversos modos. En el **movimiento de traslación** la molécula entera se desplaza en el espacio. Las moléculas también experimentan **movimiento de vibración**, en el que los átomos de la molécula se acercan y se alejan unos de otros de forma periódica, y **movimiento de rotación**, en el que la molécula completa gira como un trompo. Estos tipos de movimiento y, por consiguiente, la entropía del sistema, disminuyen al bajar la temperatura. La **tercera ley de la termodinámica** establece que la entropía de un sólido cristalino puro a  $0\text{ K}$  es cero.

La tercera ley permite asignar valores de entropía a las sustancias a diferentes temperaturas. En condiciones estándar la entropía de un mol de sustancia se denomina **entropía molar estándar**, y se denota como  $S^{\circ}$ . A partir de valores tabulados de  $S^{\circ}$  se puede calcular el cambio de entropía de cualquier proceso en condiciones estándar.

**Sección 19.5** La **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**),  $G$ , es una función termodinámica de estado que combina las dos funciones de estado las entalpía y entropía:  $G = H - TS$ . En los procesos que se llevan a cabo a temperatura constante,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . En los procesos o reacciones que ocurren a temperatura y presión constantes, el signo de  $\Delta G$  se relaciona con la espontaneidad del proceso. Cuando el  $\Delta G$  es negativo, el proceso es espontáneo; cuando  $\Delta G$  es positivo, el proceso no es espontáneo; el proceso inverso es espontáneo. En el equilibrio el proceso es reversible y  $\Delta G$  es cero. La energía libre también es una medida del máximo trabajo útil que un sistema puede realizar en un proceso espontáneo.

El cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^{\circ}$ , de cualquier proceso se calcula a partir de valores tabulados de **energías**

**libres estándar de formación**,  $\Delta G_f^\circ$ , que se definen de forma análoga a las entalpías estándar de formación,  $\Delta H_f^\circ$ . El valor del  $\Delta G_f^\circ$  de un elemento puro en su estado estándar se define como cero.

**Secciones 19.6 y 19.7** En términos generales los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían mucho con la temperatura. En consecuencia, la dependencia de  $\Delta G$  respecto de la temperatura está gobernada principalmente por el valor de  $T$  en la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . El término de entropía  $-T\Delta S$  tiene el efecto más grande en la dependencia térmica de  $\Delta G$  y, por

tanto, en la espontaneidad del proceso. Por ejemplo, un proceso en el que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ , como la fusión del hielo, puede ser no espontáneo ( $\Delta G > 0$ ) a temperaturas bajas y espontáneo ( $\Delta G < 0$ ) a temperaturas más altas.

En condiciones no estándar,  $\Delta G$  guarda relación con  $\Delta G^\circ$  y con el valor del cociente de reacción,  $Q$ :  $\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln Q$ . En el equilibrio ( $\Delta G = 0$ ,  $Q = K_{eq}$ ),  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ . Así pues, el cambio de energía libre estándar está relacionado directamente con la constante de equilibrio de la reacción. Esta relación permite explicar la dependencia de las constantes de equilibrio respecto de la temperatura.

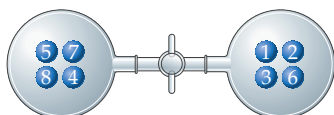
## Ejercicios

### Procesos espontáneos

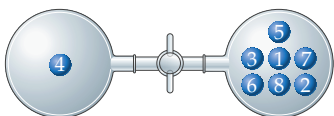
- 19.1** ¿Cuáles de los procesos siguientes son espontáneos y cuáles son no espontáneos? (a) Fusión de cubos de hielo a  $-5^\circ\text{C}$  y 1 atm; (b) disolución de azúcar en una taza de agua caliente; (c) reacción de átomos de nitrógeno para formar moléculas de  $\text{N}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm; (d) alineación de limaduras de hierro en un campo magnético; (e) formación de moléculas de  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$  a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y a una presión de 1 atm.
- 19.2** ¿Cuáles de los procesos siguientes son espontáneos? (a) Difusión de la fragancia de un perfume en una habitación; (b) separación de una mezcla de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en dos muestras individuales, una de  $\text{N}_2$  puro y otra de  $\text{O}_2$  puro; (c) un globo inflado se revienta; (d) reacción de sodio metálico con cloro gaseoso para formar cloruro de sodio; (e) disolución de  $\text{HCl}(\text{g})$  en agua para formar ácido clorhídrico concentrado.
- 19.3** (a) Cite dos ejemplos de procesos endotérmicos espontáneos. (b) Cite un ejemplo de un proceso espontáneo a una temperatura pero no espontáneo a otra temperatura.
- 19.4** Un químico del siglo XIX, Marcellin Berthelot, sugirió que todos los procesos químicos que se llevan a cabo espontáneamente son exotérmicos. ¿Es esto correcto? Si considera que no lo es, proponga algunos ejemplos que contradigan la idea.
- 19.5** Considere la vaporización de agua líquida a vapor a una presión de 1 atm. (a) ¿Es endotérmico o exotérmico este proceso? (b) ¿En qué intervalo de temperaturas es un proceso espontáneo? (c) ¿En qué intervalo de temperaturas es un proceso no espontáneo? (d) ¿A qué temperatura están en equilibrio las dos fases?
- 19.6** El punto de congelación normal del 1-propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , véase la figura 2.28) es de  $-127^\circ\text{C}$ . (a) ¿Es la congelación del 1 propanol un proceso endotérmico, o exotérmico? (b) ¿En qué intervalo de temperaturas es la congelación del 1-propanol un proceso espontáneo? (c) ¿En qué intervalo de temperaturas es un proceso no espontáneo? (d) ¿Hay alguna temperatura a la que el 1-propanol líquido y el sólido estén en equilibrio? Explique su respuesta.
- 19.7** (a) ¿Qué tiene de especial un proceso reversible? (b) Suponga que se invierte un proceso reversible y se devuelve el sistema a su estado original. ¿Qué se puede afirmar acerca del entorno después de invertir el proceso? (c) ¿En qué circunstancias la transformación de agua a vapor es un proceso reversible?
- 19.8** (a) ¿Qué significa que un proceso sea irreversible? (b) Después de un proceso irreversible se reestablece el sistema a su estado original. ¿Qué se puede afirmar acerca de la condición del entorno una vez que se ha reestablecido el sistema a su estado original? (c) ¿En qué condiciones es la condensación de un líquido un proceso irreversible?
- 19.9** Considere un proceso en el que un gas ideal pasa del estado 1 al estado 2 de forma tal que su temperatura cambia de 300 K a 200 K. ¿Depende el  $\Delta E$  de la ruta específica seguida para llevar a cabo este cambio de estado? Explique su respuesta.
- 19.10** Considere un proceso en el que un gas ideal pasa del estado 1 al estado 2 y regresa al estado 1. (a) ¿Cuál es la relación entre el valor de  $\Delta E$  al pasar del estado 1 al estado 2 y el correspondiente al regreso del estado 2 al estado 1? (b) Sin más información, ¿puede usted sacar alguna conclusión acerca de la cantidad de calor transferida al sistema al pasar del estado 1 al estado 2, en comparación con la correspondiente al regreso del estado 2 al estado 1? (c) Suponga que los cambios de estado son procesos reversibles. ¿Puede usted sacar alguna conclusión acerca del trabajo realizado por el sistema al pasar del estado 1 al estado 2, en comparación con el correspondiente al regreso del estado 2 al estado 1?
- 19.11** Considere un sistema que consta en un cubo de hielo. Si el cubo se funde reversiblemente a  $0^\circ\text{C}$ , ¿es cero el  $\Delta E$  del proceso? Explique su respuesta.
- 19.12** Considere lo que ocurre cuando se detona una muestra del explosivo TNT (véase "La química en acción", Sección 8.8). (a) ¿Es la detonación un proceso espontáneo? (b) ¿Cuál es el signo de  $q$  en este proceso? (c) ¿Puede usted establecer si  $w$  es positivo, negativo o cero en este proceso? (d) ¿Puede usted establecer el signo del  $\Delta E$  de este proceso? Explique su respuesta.

### Entropía y segunda ley de la termodinámica

- 19.13** En la expansión isotérmica de un gas en un vacío,  $\Delta E = 0$ ,  $q = 0$  y  $w = 0$ . (a) ¿Es éste un proceso espontáneo? (b) Explique por qué el sistema no realiza trabajo durante este proceso. (c) En termodinámica, ¿cuál es la "fuerza motriz" de la expansión del gas?
- 19.14** Explique por qué es posible considerar como función de estado el calor ganado o perdido por un sistema en un proceso reversible, siendo que  $q$  no se considera normalmente una función de estado.
- 19.15** Suponga que se colocan cuatro moléculas de gas en el matraz de la derecha del aparato de la figura 19.5, y se hace el vacío en el matraz de la izquierda. (a) Por analogía con la figura 19.6, ¿cuántos arreglos diferentes de las moléculas son posibles después de abrir la llave? (b) ¿En cuántos de estos arreglos están todas las moléculas en el matraz de la derecha? (c) ¿Cómo explica la observación del inciso (b) la expansión espontánea del gas?
- 19.16** Suponga que se tiene un sistema de dos matraces con ocho moléculas en su interior. Las moléculas específicas están numeradas del 1 al 8. En la figura que sigue se muestran dos de los arreglos posibles de las moléculas:



(a)



(b)

(a) ¿Cuál de estos dos arreglos, en su caso, es más probable que el otro? (b) ¿Es su respuesta al inciso (a) congruente con nuestra expectativa de que las moléculas de gas, en promedio, se distribuirán por igual entre los dos matraces? Explique su respuesta.

- 19.17** (a) ¿Qué es la entropía? (b) Durante cierto proceso químico el sistema queda más ordenado. ¿Cuál es el signo del cambio de la entropía del sistema de este proceso?

(c) ¿Depende el  $\Delta S$  de un proceso del camino que lleva del estado inicial al estado final del sistema?

- 19.18** (a) Cite un ejemplo de un proceso en el que disminuya la entropía del sistema. (b) ¿Cuál es el signo del  $\Delta S$  del proceso? (c) ¿Qué significa la aseveración de que la entropía es una función de estado?
- 19.19** (a) ¿Qué espera usted respecto al signo de  $\Delta S$  en una reacción química en la que dos moles de reactivos gaseosos se convierten en tres moles de productos gaseosos? (b) ¿En cuáles de los procesos del ejercicio 19.2 aumenta la entropía del sistema?
- 19.20** (a) En cierta reacción química dos gases se combinan para formar un sólido. ¿Qué espera usted respecto al signo de  $\Delta S$ ? (b) ¿En cuáles de los procesos del ejercicio 19.1 aumenta la entropía del sistema?
- 19.21** ¿Cómo cambia la entropía del sistema al ocurrir lo siguiente? (a) Un sólido se funde; (b) Un líquido se vaporiza; (c) un sólido se disuelve en agua; (d) un gas se licua.
- 19.22** ¿Por qué es mayor el aumento de entropía del sistema durante la vaporización de una sustancia que durante su fusión?
- 19.23** El punto de ebullición normal del metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) es de  $64.7^\circ\text{C}$ , y su entalpía molar de vaporización es  $\Delta H_{\text{vap}} = 71.8 \text{ kJ/mol}$ . (a) Cuando el  $\text{CH}_3\text{OH}(l)$  hierve en su punto de ebullición normal, ¿aumenta o disminuye su entropía? (b) Calcule el valor de  $\Delta S$  cuando se vaporiza 1.00 mol de  $\text{CH}_3\text{OH}(l)$  a  $64.7^\circ\text{C}$ .
- 19.24** El elemento cesio (Cs) se congela a  $28.4^\circ\text{C}$ , y su entalpía molar de fusión es  $\Delta H_{\text{fus}} = 2.09 \text{ kJ/mol}$ . (a) Cuando el cesio fundido se solidifica a  $\text{Cs}(s)$  en su punto de fusión normal, ¿es positivo o negativo el  $\Delta S$ ? (b) Calcule el valor de  $\Delta S$  cuando 15.0 g de  $\text{Cs}(l)$  solidifican a  $28.4^\circ\text{C}$ .
- 19.25** (a) Expresé en palabras la segunda ley de la termodinámica. (b) Si la entropía del sistema aumenta durante un proceso reversible, ¿qué se puede afirmar acerca del cambio de entropía del entorno? (c) En cierto proceso espontáneo el sistema sufre un cambio de entropía:  $\Delta S = 42 \text{ J/K}$ . ¿Qué se concluye acerca de  $\Delta S_{\text{ent}}$ ?
- 19.26** (a) Expresé la segunda ley de la termodinámica en forma de ecuación matemática. (b) En cierto proceso espontáneo la entropía del sistema disminuye. ¿Qué se concluye acerca del signo y la magnitud de  $\Delta S_{\text{ent}}$ ? (c) Durante cierto proceso reversible el entorno experimenta un cambio de entropía:  $\Delta S_{\text{ent}} = -78 \text{ J/K}$ . ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema en este proceso?

### Interpretación molecular de la entropía

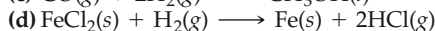
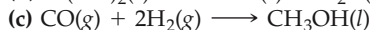
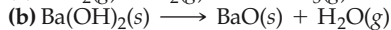
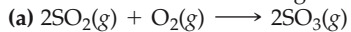
- 19.27** (a) Enuncie la tercera ley de la termodinámica. (b) Explique la diferencia entre los movimientos de traslación, vibración y rotación de una molécula. (c) Ilustre estos tres tipos de movimiento mediante dibujos de la molécula de  $\text{HCl}$ .
- 19.28** (a) Se le dice que la entropía de cierto sistema es cero. ¿Qué sabe usted acerca del sistema? (b) La energía de un gas aumenta al calentarlo. Tomando el  $\text{CO}_2$  como ejemplo, ilustre las diferentes formas en que la energía adicional se puede distribuir entre las moléculas del gas.

- 19.29** De cada una de las parejas siguientes, elija la sustancia con más entropía por mol a una temperatura dada: (a)  $\text{Ar}(l)$  o  $\text{Ar}(g)$ ; (b)  $\text{He}(g)$  a 3 atm o  $\text{He}(g)$  a 1.5 atm; (c) 1 mol de  $\text{Ne}(g)$  en 15.0 L o 1 mol de  $\text{Ne}(g)$  en 1.50 L; (d)  $\text{CO}_2(g)$  o  $\text{CO}_2(s)$ .
- 19.30** De cada una de las parejas siguientes, indique cuál sustancia posee la entropía estándar más grande: (a) 1 mol de  $\text{P}_4(g)$  a  $300^\circ\text{C}$  y 0.01 atm o 1 mol de  $\text{As}_4(g)$  a  $300^\circ\text{C}$  y 0.01 atm; (b) 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  a  $100^\circ\text{C}$  y 1 atm, o 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $100^\circ\text{C}$  y 1 atm; (c) 0.5 mol de  $\text{N}_2(g)$  a 298 K en un volumen de 20 L o 0.5 mol de  $\text{CH}_4(g)$  a 298 K en un volu-



men de 20 L; (d) 100 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  a  $30^\circ\text{C}$  o 100 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$  a  $30^\circ\text{C}$ .

**19.31** Prediga el signo del cambio de entropía del sistema en cada una de las reacciones siguientes:



**19.32** Prediga el signo de  $\Delta S_{\text{sis}}$  en cada uno de los procesos siguientes: (a) Fe fundido solidifica; (b) se forma  $\text{LiCl}(\text{s})$  a partir de  $\text{Li}(\text{s})$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ; (c) se disuelve zinc metálico en ácido clorhídrico con formación de  $\text{ZnCl}_2(\text{ac})$  y  $\text{H}_2(\text{g})$ ; (d) precipita bromuro de plata al mezclar  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  y  $\text{KBr}(\text{ac})$ .

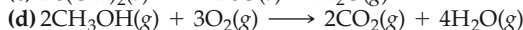
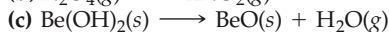
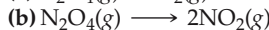
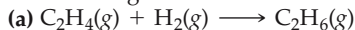
**19.33** Use el apéndice C para comparar las entropías estándar a  $25^\circ\text{C}$  de los siguientes pares de sustancias. Explique en cada caso la diferencia de valores de entropía. (a)  $\text{Sc}(\text{s})$  y  $\text{Sc}(\text{g})$ ; (b)  $\text{NH}_3(\text{g})$  y  $\text{NH}_3(\text{ac})$ ; (c) 1 mol de  $\text{P}_4(\text{g})$  y 2 mol de  $\text{P}(\text{g})$ ; (d)  $\text{C}(\text{grafito})$  y  $\text{C}(\text{diamante})$ .

**19.34** Use el apéndice C para comparar las entropías estándar a  $25^\circ\text{C}$  de los siguientes pares de sustancias. Explique en cada caso la diferencia de valores de entropía. (a)  $\text{CuO}(\text{s})$  y  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ; (b) 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  y 2 mol de  $\text{NO}_2(\text{g})$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  y  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ; (d) 1 mol de  $\text{PbO}(\text{s})$  más 1 mol de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y 1 mol de  $\text{PbCO}_3(\text{s})$ .

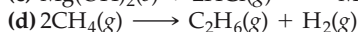
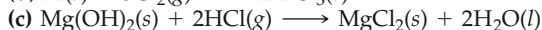
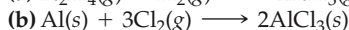
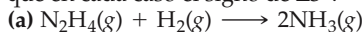
**19.35** Use el apéndice C para comparar las entropías absolutas de los hidrocarburos gaseosos siguientes: metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). ¿Qué se concluye acerca de la tendencia de  $S^\circ$  conforme el número de átomos de carbono aumenta?

**[19.36]** Las entropías absolutas a 298 K de ciertos elementos del grupo 4A son las siguientes:  $\text{C}(\text{s}, \text{diamante}) = 2.43 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ;  $\text{Si}(\text{s}) = 18.81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ;  $\text{Ge}(\text{s}) = 31.09 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ; y  $\text{Sn}(\text{s}) = 51.18 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Todos, salvo el Sn, tienen la estructura de diamante. ¿Cómo se explica la tendencia de los valores de  $S^\circ$ ?

**19.37** Con base en valores de  $S^\circ$  del apéndice C, calcule los valores de  $\Delta S^\circ$  de las reacciones siguientes. Explique en cada caso el signo de  $\Delta S^\circ$ :



**19.38** Calcule los valores de  $\Delta S^\circ$  de las reacciones siguientes a partir de valores tabulados de  $S^\circ$  del apéndice C. Explique en cada caso el signo de  $\Delta S^\circ$ :



## Energía libre de Gibbs

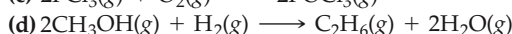
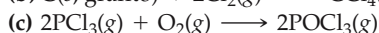
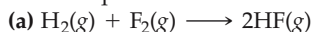
**19.39** (a) Con respecto a un proceso que se lleva a cabo a temperatura constante, exprese el cambio de energía libre de Gibbs en términos de los cambios de entalpía y entropía del sistema. (b) En cierto proceso que se lleva a cabo a  $T$  y  $P$  constantes, el valor de  $\Delta G$  es positivo. ¿Qué se concluye? (c) ¿Cuál es la relación entre el  $\Delta G$  de un proceso y la velocidad a la que se lleva a cabo?

**19.40** (a) ¿Qué significa el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , en comparación con  $\Delta G$ ? (b) Con respecto a cualquier proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes, ¿qué significa el hecho de que  $\Delta G = 0$ ? (c) En cierto proceso  $\Delta G$  es grande y negativo. ¿Significa esto que el proceso se lleva a cabo necesariamente con rapidez?

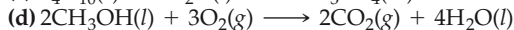
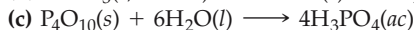
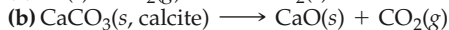
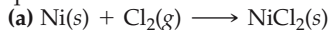
**19.41** En cierta reacción química,  $\Delta H^\circ = -35.4 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = -85.5 \text{ J/K}$ . (a) ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción? (b) ¿Provoca la reacción un aumento o una disminución del desorden del sistema? (c) Calcule la  $\Delta G^\circ$  de la reacción a 298 K. (d) ¿Es espontánea la reacción a 298 K?

**19.42** Cierta reacción tiene un  $\Delta H^\circ = -19.5 \text{ kJ}$  y un  $\Delta S^\circ = +42.7 \text{ J/K}$ . (a) ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción? (b) ¿Provoca la reacción un aumento o una disminución del desorden del sistema? (c) Calcule la  $\Delta G^\circ$  de la reacción a 298 K. (d) ¿Es espontánea la reacción a 298 K?

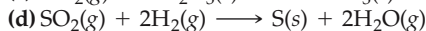
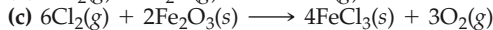
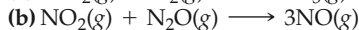
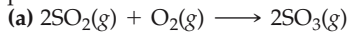
**19.43** Con base en datos del apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 298 K de las reacciones siguientes. En cada caso muestre que  $\Delta G^\circ = \Delta S^\circ - T\Delta S^\circ$ .



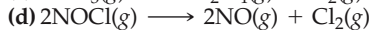
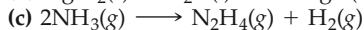
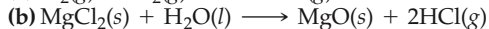
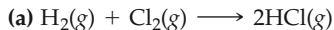
**19.44** Con base en datos del apéndice C, calcule  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  de las reacciones siguientes. En cada caso muestre que  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ .



**19.45** Con base en datos del apéndice C, calcule  $\Delta G^\circ$  de las reacciones siguientes. Indique en cada caso si la reacción es espontánea en las condiciones estándar.

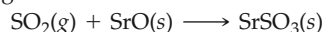


**19.46** Con base en datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre de Gibbs de las reacciones siguientes. Indique en cada caso si la reacción es espontánea en las condiciones estándar.



**19.47** El ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) es un hidrocarburo líquido a temperatura ambiente. (a) Escriba una ecuación balanceada de la combustión de  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$  para formar  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . (b) Sin usar datos termoquímicos, prediga si el  $\Delta G^\circ$  de esta reacción será más negativo o menos negativo que  $\Delta H^\circ$ .

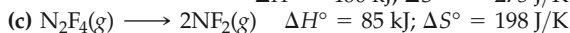
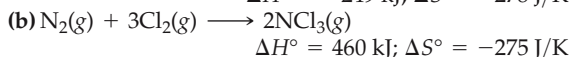
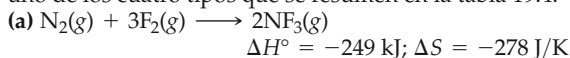
**19.48** El dióxido de azufre reacciona con el óxido de estroncio como sigue:



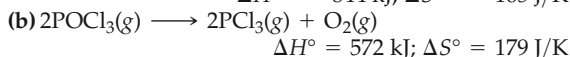
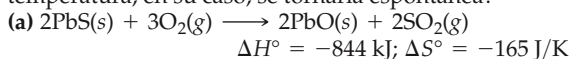
(a) Sin usar datos termoquímicos, prediga si el  $\Delta G^\circ$  de esta reacción será más negativo o menos negativo que  $\Delta H^\circ$ .

(b) Si contara sólo con datos de entalpía estándar de esta reacción, ¿cómo haría usted para estimar aproximadamente el valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K, con base en datos del apéndice C sobre otras sustancias?

19.49 Clasifique cada una de las reacciones siguientes como uno de los cuatro tipos que se resumen en la tabla 19.4:



19.50 A partir de los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  que se dan, calcule el  $\Delta G^\circ$  de las reacciones siguientes a 298 K. Si la reacción no es espontánea en condiciones estándar a 298 K, ¿a qué temperatura, en su caso, se tornaría espontánea?

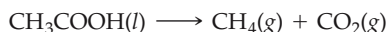


19.51 Cierta reacción es espontánea a 450 K. El cambio de entalpía de la reacción es de +34.5 kJ. ¿Qué se concluye acerca del signo y la magnitud del  $\Delta S$  de la reacción?

19.52 Cierta reacción es no espontánea a  $-25^\circ\text{C}$ . El cambio de entropía de la reacción es de 95 J/K. ¿Qué se concluye acerca del signo y la magnitud del  $\Delta H$ ?

19.53 En una reacción en particular,  $\Delta H = -32 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = -98 \text{ J/K}$ . Suponga que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura. (a) ¿A qué temperatura tendrá la reacción un  $\Delta G = 0$ ? (b) Si se aumenta  $T$  con respecto a la del inciso (a), ¿será espontánea o no espontánea la reacción?

19.54 Las reacciones en las que una sustancia se descompone con pérdida de  $\text{CO}_2$  se conocen como reacciones de *descarboxilación*. La descarboxilación del ácido acético ocurre como sigue:



Con base en datos del apéndice C, calcule la temperatura mínima a la que este proceso será espontáneo en condiciones estándar. Suponga que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura.

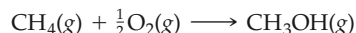
19.55 Considere la reacción siguiente entre óxidos de nitrógeno:



(a) Con base en datos del apéndice C, prediga cómo variará el  $\Delta G^\circ$  de la reacción al aumentar la temperatura. (b) Calcule el  $\Delta G^\circ$  a 800 K, suponiendo que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no

cambian con la temperatura. En condiciones estándar, ¿es espontánea la reacción a 800 K? (c) Calcule el  $\Delta G^\circ$  a 1000 K. ¿Es espontánea la reacción en condiciones estándar a esta temperatura?

19.56 El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se prepara por oxidación controlada de metano:



(a) Calcule el  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta S^\circ$  de la reacción con base en datos del apéndice C. (b) ¿Cómo es de esperar que varíe el  $\Delta G^\circ$  de la reacción al aumentar la temperatura? (c) Calcule el  $\Delta G^\circ$  a 298 K. En condiciones estándar, ¿es espontánea la reacción a esta temperatura? (d) ¿Hay alguna temperatura a la que la reacción estaría en equilibrio en condiciones estándar, que sea suficientemente baja para tener buenas posibilidades de que los compuestos participantes sean estables?

19.57 (a) Estime el punto de ebullición del benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ , con base en datos del apéndice C. (b) Busque el punto de ebullición experimental del benceno en una obra, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. ¿Cómo explicaría usted la desviación de su respuesta al inciso (a) con respecto al valor experimental?

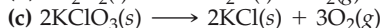
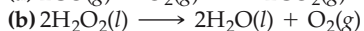
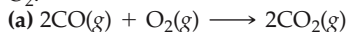
[19.58] (a) Con base en datos del apéndice C, estime la temperatura a la que el cambio de energía libre de la transformación de  $\text{I}_2(\text{s})$  en  $\text{I}_2(\text{g})$  es cero. ¿Qué suposiciones es necesario hacer para llegar a este estimado? (b) Busque los puntos experimentales de fusión y de ebullición del  $\text{I}_2$  en una fuente de referencia, como, por ejemplo, *WebElements* (<http://www.webelements.com/>). (c) ¿Cuál de los valores del inciso (b) se aproxima más al valor obtenido en el inciso (a)? ¿Cómo se explica este hecho?

19.59 El acetileno gaseoso,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ , se usa para soldar. (a) Escriba una ecuación balanceada de la combustión de acetileno gaseoso con formación de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . (b) ¿Cuánto calor se produce al quemar un mol de  $\text{C}_2\text{H}_2$  en condiciones estándar si los reactivos y los productos se llevan a 298 K? (c) ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede realizar esta reacción en condiciones estándar?

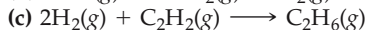
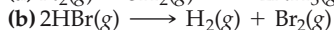
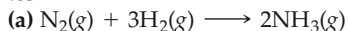
19.60 (a) ¿Cuánto calor se produce al quemar un mol de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) en condiciones estándar si los reactivos y los productos se llevan a 298 K y se forma  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ? (b) ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede realizar este sistema en condiciones estándar?

## Energía libre y equilibrio

19.61 Explique cualitativamente cómo cambia el  $\Delta G$  de las reacciones siguientes conforme aumenta la presión parcial de  $\text{O}_2$ :



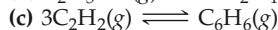
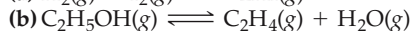
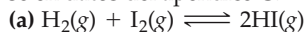
19.62 Indique si el  $\Delta G$  aumenta, disminuye o no cambia al aumentar la presión parcial de  $\text{H}_2$  en las reacciones siguientes:



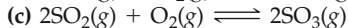
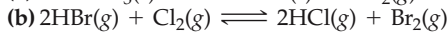
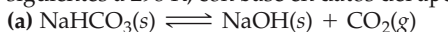
19.63 Considere la reacción  $2\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ . (a) Calcule  $\Delta G^\circ$  a 298 K con base en datos del apéndice C. (b) Calcule  $\Delta G$  a 298 K si las presiones parciales de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  son de 0.40 atm y 1.60 atm, respectivamente.

19.64 Considere la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HF}(\text{g})$ . (a) Calcule  $\Delta G^\circ$  a 298 K con base en datos del apéndice C. (b) Calcule  $\Delta G$  a 298 K si la mezcla de reacción se compone de 8.0 atm de  $\text{H}_2$ , 4.5 atm de  $\text{F}_2$  y 0.36 atm de  $\text{HF}$ .

19.65 Calcule la  $K_{\text{eq}}$  de las reacciones siguientes a 298 K con base en datos del apéndice C:



**19.66** Escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule el valor de la constante de equilibrio de las reacciones siguientes a 298 K, con base en datos del apéndice C:

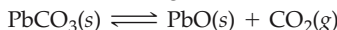


**19.67** Considere la descomposición del carbonato de bario:



Con base en datos del apéndice C, calcule la presión de equilibrio de  $\text{CO}_2$  a (a) 298 K y (b) 1100 K.

**19.68** Considere la reacción siguiente:



Con base en datos del apéndice C, calcule la presión de equilibrio de  $\text{CO}_2$  en el sistema a (a) 120°C y (b) 480°C.

**19.69** El valor de la  $K_a$  del ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) a 25°C se incluye en el apéndice D. (a) Escriba la ecuación química del equilibrio que corresponde a  $K_a$ . (b) A partir del valor de  $K_a$ , calcule el  $\Delta G^\circ$  para la disociación del ácido nitroso en disolución acuosa. (c) ¿Cuál es el valor del  $\Delta G$  en el equilibrio? (d) ¿Cuál es el valor del  $\Delta G$  cuando  $[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{NO}_2^-] = 6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{HNO}_2] = 0.20 \text{ M}$ ?

**19.70** El valor de la  $K_b$  de la metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) a 25°C se incluye en el apéndice D. (a) Escriba la ecuación química del equilibrio que corresponde a  $K_b$ . (b) A partir del valor de  $K_b$ , calcule el  $\Delta G^\circ$  del equilibrio del inciso (a). (c) ¿Cuál es el valor del  $\Delta G$  en el equilibrio? (d) ¿Cuál es el valor del  $\Delta G$  cuando  $[\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0.120 \text{ M}$ ?

### Ejercicios adicionales

**19.71** Indique si los enunciados siguientes son verdaderos o falsos. Corrija los que sean falsos. (a) La factibilidad de producir  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  depende completamente del valor del  $\Delta H$  del proceso  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ . (b) La reacción de  $\text{H}_2(\text{g})$  con  $\text{Cl}_2(\text{g})$  para formar  $\text{HCl}(\text{g})$  es un proceso espontáneo. (c) En principio, un proceso espontáneo se puede llevar a cabo reversiblemente. (d) En general, es necesario realizar trabajo para forzar a los procesos espontáneos a llevarse a cabo. (e) Los procesos espontáneos son aquellos que son exotérmicos y dan lugar a un grado más alto de orden en el sistema.

**19.72** Suponga que se comprime un gas ideal a la mitad de su volumen original a temperatura constante a 300 K. ¿Qué se puede afirmar acerca de (a) el cambio de energía interna del gas y (b) el cambio de entropía del gas?

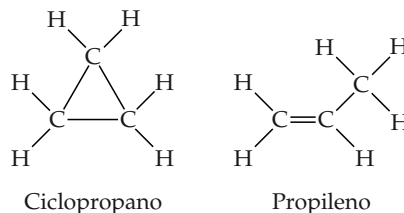
**19.73** Con respecto a los procesos siguientes, indique si es de esperar que los signos de  $\Delta S$  y  $\Delta H$  sean positivos, negativos o próximos a cero. (a) Un sólido sublima. (b) Se reduce la temperatura de una muestra de  $\text{Co}(\text{s})$  de 60°C a 25°C. (c) Se evapora alcohol etílico de un vaso. (d) Una molécula diatómica se disocia en átomos. (e) Se quema un trozo de carbón vegetal con formación de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

**19.74** La reacción  $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$  es espontánea en alto grado y tiene un valor negativo de  $\Delta S^\circ$ . La segunda ley de la termodinámica establece que en todo proceso espontáneo siempre hay un aumento de la entropía del universo. ¿Hay alguna incongruencia entre la reacción anterior y la segunda ley?

**19.75** (a) ¿Qué es un sistema *aislado*? (b) Un sistema aislado sufre un cambio de estado. ¿Qué se puede afirmar acerca de los valores de  $\Delta E$ ,  $q$  y  $w$ ? (c) Expresé en términos matemáticos la segunda ley de la termodinámica aplicada a un sistema aislado.

**19.76** El propanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) se funde a  $-126.5^\circ\text{C}$  y hierve a  $97.4^\circ\text{C}$ . Haga un bosquejo cualitativo de cómo cambia la entropía absoluta cuando el vapor de propanol a  $150^\circ\text{C}$  y 1 atm se enfría y forma propanol sólido a  $-150^\circ\text{C}$  y 1 atm.

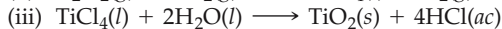
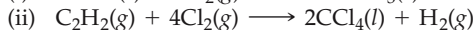
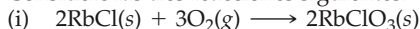
**19.77** El ciclopropano y el propileno son isómeros de  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Con base en las estructuras moleculares que se muestran, ¿de cuál de estos isómeros es de esperar que tenga más entropía absoluta a 25°C?



**[19.78]** Tres de las formas de carbono elemental son grafito, diamante y buckminsterfulereno. Las entropías absolutas a 298 K del grafito y del diamante se incluyen en el apéndice C. (a) Explique la diferencia de los valores de  $S^\circ$  del grafito y del diamante a la luz de su estructura (Figura 11.41). (b) ¿Cómo esperaría usted que fuese el valor de  $S^\circ$  del buckminsterfulereno (Figura 11.43) en comparación con los valores del grafito y del diamante? Explique su respuesta.

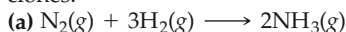
**19.79** Con respecto a la mayoría de los compuestos incluidos en el apéndice C, el valor del  $\Delta G_f^\circ$  es más positivo (o menos negativo) que el valor de  $\Delta H_f^\circ$ . (a) Explique esta observación tomando el  $\text{NH}_3(\text{g})$ , el  $\text{CCl}_4(\text{l})$  y el  $\text{KNO}_3(\text{s})$  como ejemplos. (b) Una excepción a esta observación es el  $\text{CO}(\text{g})$ . Explique la tendencia de los valores de  $\Delta H_f^\circ$  y  $\Delta G_f^\circ$  de esta molécula.

**19.80** Considere las tres reacciones siguientes:

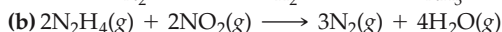


(a) Con base en datos del apéndice C, calcule el  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de cada reacción a 25°C. (b) ¿Cuál o cuáles de estas reacciones son espontáneas en condiciones estándar a 25°C? (c) En cada caso, prediga cómo variará el cambio de energía libre al aumentar la temperatura.

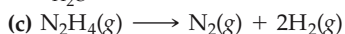
**19.81** Con base en datos del apéndice C y considerando las presiones que se indican, calcule el  $\Delta G$  de las siguientes reacciones:



$$P_{\text{N}_2} = 2.6 \text{ atm}, P_{\text{H}_2} = 5.9 \text{ atm}, P_{\text{NH}_3} = 1.2 \text{ atm}$$

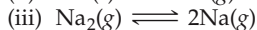
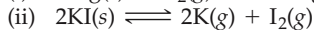
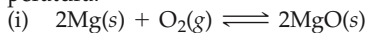


$$P_{\text{N}_2\text{H}_4} = P_{\text{NO}_2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ atm}, P_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ atm}, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3 \text{ atm}$$

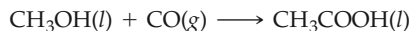


$$P_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0.5 \text{ atm}, P_{\text{N}_2} = 1.5 \text{ atm}, P_{\text{H}_2} = 2.5 \text{ atm}$$

**19.82 (a)** Con respecto a las reacciones siguientes, prediga el signo de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y comente brevemente cómo determinan estos factores la magnitud de la  $K_{eq}$ . **(b)** Con base en sus conocimientos de química general, prediga cuál de estas reacciones tendrá una  $K_{eq} > 1$ . **(c)** Indique en cada caso si la  $K_{eq}$  debe aumentar o disminuir al aumentar la temperatura.

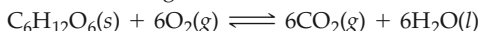


**19.83** El ácido acético se fabrica combinando metanol con monóxido de carbono, un ejemplo de reacción de *carbonilación*:



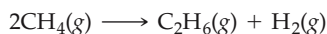
**(a)** Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 25°C. **(b)** En escala industrial, esta reacción se lleva a cabo a temperaturas de más de 25°C. ¿Provocará un incremento de la temperatura un aumento o una disminución de la fracción molar de ácido acético en el equilibrio? ¿Por qué se emplean temperaturas elevadas? **(c)** ¿A qué temperatura tendrá esta reacción una constante de equilibrio igual a 1? (Se puede suponer que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de la temperatura, y pasar por alto los cambios de fase que pudiesen ocurrir.)

**19.84** La oxidación de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) en los tejidos corporales produce  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En cambio, la descomposición anaerobia, que se lleva a cabo durante la fermentación, produce etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y  $\text{CO}_2$ . **(a)** Con base en datos del apéndice C, compare las constantes de equilibrio de las reacciones siguientes:



**(b)** Compare el trabajo máximo que se puede obtener de estos procesos en condiciones estándar.

**[19.85]** La conversión del gas natural, que es principalmente metano, en productos con dos o más átomos de carbono, como etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), es un proceso químico industrial muy importante. En principio, es posible convertir metano en etano e hidrógeno:

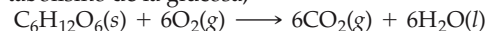


En la práctica, la reacción se efectúa en presencia de oxígeno:



**(a)** Con base en datos del apéndice C, calcule la  $K_{eq}$  de estas reacciones a 25°C y a 500°C. **(b)** ¿Se debe la diferencia de  $\Delta G^\circ$  de las dos reacciones principalmente al término de entalpía ( $\Delta H$ ) o al término de entropía ( $-\Delta S$ )? **(c)** Explique en qué sentido son las reacciones anteriores un ejemplo de cómo impulsar una reacción no espontánea, como se explica en el recuadro de "Química y vida" de la Sección 19.7. **(d)** La reacción del  $\text{CH}_4$  con  $\text{O}_2$  para formar  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se debe llevar a cabo con cuidado para evitar una reacción que compita con ella. ¿Cuál es la reacción competidora más probable?

**[19.86]** Las células emplean la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP) como fuente de energía (Figura 19.19). La conversión de ATP en ADP tiene un cambio de energía libre estándar de  $-30.5$  kJ/mol. Si toda la energía libre del metabolismo de la glucosa,



se consume en la conversión de ADP en ATP, ¿cuántos moles de ATP se producen por cada mol de glucosa?

**[19.87]** La concentración de ion potasio en el plasma sanguíneo es de aproximadamente  $5.0 \times 10^{-3}$  M, en tanto que la concentración en el fluido de las células musculares es mucho mayor (0.15 M). El plasma y el fluido intracelular están separados por la membrana celular, que supondremos permeable sólo al  $\text{K}^+$ . **(a)** ¿Cuál es el  $\Delta G$  de la transferencia de 1 mol de  $\text{K}^+$  del plasma sanguíneo al fluido celular a la temperatura corporal (37°C)? **(b)** ¿Cuál es la cantidad mínima de trabajo que se debe realizar para transferir este  $\text{K}^+$ ?

**[19.88]** La relación entre la temperatura de una reacción, su cambio de entalpía estándar y la constante de equilibrio a esa temperatura se expresa mediante la ecuación lineal que sigue:

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constante}$$

**(a)** Explique cómo se usaría esta ecuación para determinar experimentalmente el  $\Delta H^\circ$  a partir de las constantes de equilibrio a varias temperaturas. **(b)** Deduzca la ecuación anterior a partir de relaciones expuestas en este capítulo. ¿A qué es igual la constante?

**[19.89]** En el recuadro de "Una perspectiva más detallada" de la Sección 19.2 vimos que el cambio de entropía de la expansión o compresión isotérmica de un gas ideal está dada por

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{gas ideal, constante } T)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes inicial y final del gas, respectivamente. **(a)** Con referencia a la ecuación 19.1, ¿cuál debe ser la expresión de  $q_{rev}$  cuando un gas sufre una expansión o compresión isotérmica? **(b)** Calcule el cambio de entropía cuando 0.50 mol del gas se expande a temperatura constante desde un volumen inicial de 10.0 L a un volumen final de 75.0 L. **(c)** ¿Concuerda con sus expectativas el signo del cambio de entropía del inciso (b)? **(d)** Una muestra de 8.5 mol de un gas ideal se comprime isotérmicamente a un volumen final equivalente a un octavo del volumen original. Calcule el cambio de entropía.

**[19.90]** Una forma de deducir la ecuación del ejercicio 19.89 depende de la observación de que, a  $T$  constante, el número de modos,  $W$ , de disponer  $m$  partículas de gas ideal en un volumen  $V$  es proporcional al volumen elevado a la potencia  $m$ :

$$W \propto V^m$$

Con base en esta relación y en la relación de Boltzmann entre la entropía y el número de arreglos (Ecuación 19.7), deduzca la ecuación del cambio de entropía de la expansión o compresión isotérmica de  $n$  moles de un gas ideal.

**[19.91]** Un anuncio de una revista especializada en automóviles anuncia con bombos y platillos un nuevo dispositivo que ahorra gasolina, llamado "Convertidor de Entropía". El anuncio proclama: "¡Instale el Convertidor de Entropía en su carburador y logrará una sorprendente mejoría en el kilometraje por litro! ¿Sabía usted que el aumento de entropía al quemar el combustible ayuda a impulsar su auto? El Convertidor de Entropía reduce automáticamente la entropía de las moléculas de gasolina que entran al carburador. Después, cuando se queman en el motor, la entropía aumenta más que nunca y le permite obtener mucha más energía al conducir su auto!" Indique si considera que este dispositivo podría funcionar. De no ser así, explique por qué.

## Ejercicios integradores

**19.92** Casi todos los líquidos siguen la *regla de Trouton*, según la cual la entropía molar de vaporización está entre 83 y 93 J/mol·K. Los puntos de ebullición normales y las entalpías de vaporización de varios líquidos orgánicos son los siguientes:

Sustancia	Punto de ebullición normal (°C)	$\Delta H_{\text{vap}}$ (kJ/mol)
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	56.1	29.1
Eter metílico, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	-24.8	21.5
Etanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78.4	38.6
Octano, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	125.6	34.4
Piridina, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	115.3	35.1

(a) Calcule el  $\Delta S_{\text{vap}}$  de cada líquido. ¿Obedecen todos ellos la regla de Trouton? (b) Con referencia a las fuerzas intermoleculares (Sec. 11.2), ¿puede usted explicar las excepciones a la regla? (c) ¿Es de esperar que el agua obedezca la regla de Trouton? Compruebe la exactitud de su conclusión con base en datos del apéndice B. (d) El clorobenceno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) hierve a 131.8°C. Estime el  $\Delta H_{\text{vap}}$  de esta sustancia con base en la regla de Trouton.

**19.93** Considere la polimerización del etileno a polietileno.  $\infty$  (Sección 12.2) (a) ¿Qué predeciría usted respecto al signo del cambio de entropía durante la polimerización ( $\Delta S_{\text{pol}}$ )? Explique su razonamiento. (b) La polimerización del etileno es un proceso espontáneo a temperatura ambiente. ¿Qué se concluye acerca del cambio de entalpía durante la polimerización ( $\Delta H_{\text{pol}}$ )? (c) Estime el valor de  $\Delta H_{\text{pol}}$  por monómero de etileno agregado a partir de las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4). (d) El polietileno es un *polímero de adición*. En comparación, el Nylon 6.6 es un *polímero de condensación*. ¿Cómo esperaría usted que fuese el  $\Delta S_{\text{pol}}$  de un polímero de condensación comparado con el de un polímero de adición? Explique su respuesta.

**19.94** En cinética química la *entropía de activación* es el cambio de entropía del proceso en el que los reactivos forman el complejo activado. Por lo regular, la entropía de activación de los procesos bimoleculares es negativa. Explique esta observación con referencia a la figura 14.13.

**19.95** Los procesos siguientes se analizaron en el capítulo 18, "Química ambiental". Estime si la entropía del sistema aumenta o disminuye durante cada proceso: (a) fotodisociación de O<sub>2</sub>(g); (b) formación de ozono a partir de moléculas de oxígeno y átomos de oxígeno; (c) difusión de los CFC en la estratosfera; (d) desalinización del agua por ósmosis inversa.

**19.96** El disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) es una sustancia tóxica y muy inflamable. Se dispone de los datos termodinámicos siguientes del CS<sub>2</sub>(l) y del CS<sub>2</sub>(g) a 298 K:

	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
CS <sub>2</sub> (l)	89.7	65.3
CS <sub>2</sub> (g)	117.4	67.2

(a) Dibuje la estructura de Lewis de la molécula. Prediga el orden de enlace de los enlaces C—S. (b) Aplique el método RPENV para predecir la estructura de la molécula de CS<sub>2</sub>. (c) El CS<sub>2</sub> líquido arde en O<sub>2</sub> con llama azul con

formación de CO<sub>2</sub>(g) y SO<sub>2</sub>(g). Escriba la ecuación balanceada de esta reacción. (d) Con base en los datos de la tabla precedente y del apéndice C, calcule el  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta G^\circ$  de la reacción del inciso (c). ¿Es exotérmica la reacción? ¿Es espontánea a 298 K? (e) Calcule el  $\Delta S^\circ$  a 298 K de la vaporización del CS<sub>2</sub>(l) con base en los datos de la tabla anterior. ¿Es el signo del  $\Delta S^\circ$  el que se esperaría en una vaporización? (f) Con base en datos de la tabla anterior y su respuesta al inciso (e), estime el punto de ebullición del CS<sub>2</sub>(l). ¿Espera usted que la sustancia sea un líquido, o bien un gas, a 298 K y 1 atm?

**[19.97]** Los datos siguientes son una comparación de las entalpías y energías libres estándar de formación de varias sustancias iónicas cristalinas y de soluciones acuosas 1 m de las sustancias:

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
AgNO <sub>3</sub> (s)	-124.4	-33.4
AgNO <sub>3</sub> (ac, 1 m)	-101.7	-34.2
MgSO <sub>4</sub> (s)	-1283.7	-1169.6
MgSO <sub>4</sub> (ac, 1 m)	-1374.8	-1198.4

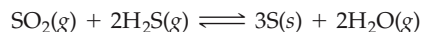
(a) Escriba la reacción de formación de AgNO<sub>3</sub>(s). Con base en esta reacción, ¿es de esperar que la entropía del sistema aumente, o bien disminuya, al formarse AgNO<sub>3</sub>(s)? (b) Use el  $\Delta H_f^\circ$  y el  $\Delta G_f^\circ$  del AgNO<sub>3</sub>(s) para determinar el cambio de entropía al formarse la sustancia. ¿Es su respuesta congruente con su razonamiento del inciso (a)? (c) Indique si la disolución de AgNO<sub>3</sub> en agua es un proceso exotérmico o endotérmico. ¿Y la disolución de MgSO<sub>4</sub> en agua? (d) Con respecto al AgNO<sub>3</sub> y al MgSO<sub>4</sub>, use los datos para calcular el cambio de entropía al disolverse el sólido en agua. (e) Analice los resultados del inciso (d) con referencia al material que se expuso en este capítulo y en el segundo recuadro de "Una perspectiva más detallada" de la Sección 13.5.

**[19.98]** Considere el equilibrio siguiente:



En el apéndice C se incluyen datos termodinámicos de estos gases. Se puede suponer que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no varían con la temperatura. (a) ¿A qué temperatura contendrá una mezcla de equilibrio cantidades iguales de los dos gases? (b) ¿A qué temperatura contendrá una mezcla de equilibrio con una presión total de 1 atm dos veces más NO<sub>2</sub> que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>? (c) ¿A qué temperatura contendrá una mezcla de equilibrio con una presión total de 10 atm dos veces más NO<sub>2</sub> que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>? (d) Justifique los resultados de los incisos (b) y (c) usando el principio de Le Châtelier.  $\infty$  (Sección 15.6)

**[19.99]** La reacción



es la base de un método que se ha sugerido para eliminar el SO<sub>2</sub> de los gases de chimenea de las centrales termoeléctricas. En el apéndice C se incluye la energía libre estándar de cada sustancia. (a) ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción a 298 K? (b) En principio, ¿constituye esta reacción un método viable para eliminar el SO<sub>2</sub>? (c) Si  $P_{\text{SO}_2} = P_{\text{H}_2\text{S}}$  y la presión de vapor de agua es de 25 torr, calcule la presión de equilibrio de SO<sub>2</sub> en el sistema a 298 K. (d) ¿Es de esperar que el proceso sea más eficaz, o menos eficaz, a temperaturas más altas?

- 19.100 En casi todos los polímeros elastoméricos (v. gr., una liga de caucho) que se estiran, el orden de las moléculas aumenta como aquí se ilustra:



Suponga que estira una liga de caucho. (a) ¿Es de esperar que la entropía del sistema aumente, o que disminuya? (b) Si se estirase la liga isotérmicamente, ¿sería necesario absorber o emitir calor para mantener una temperatura constante?



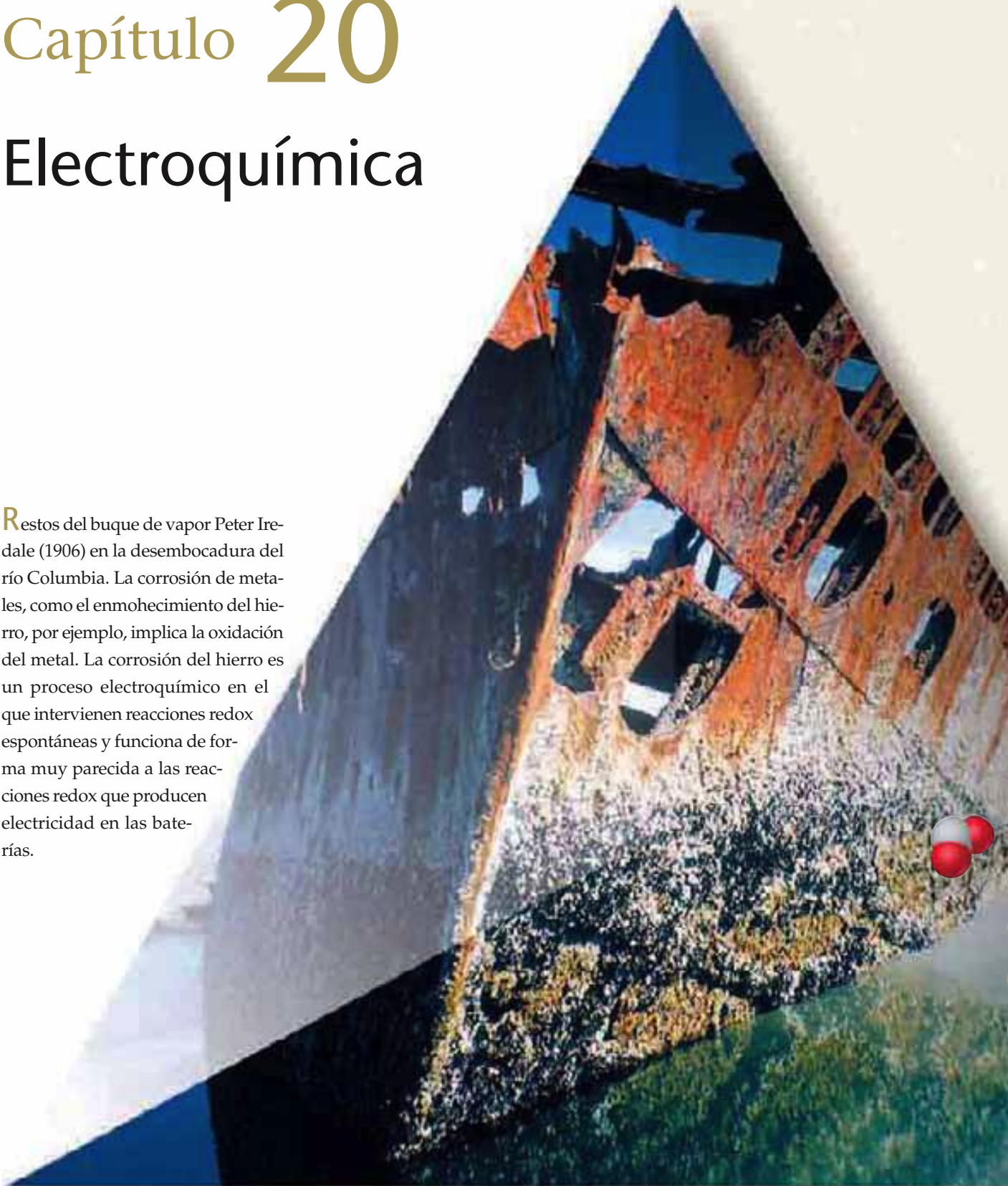
## Ejercicios con el CD-ROM

- 19.101 La simulación **Ley de Gibbs de la termodinámica (Gibbs Law Thermodynamics, eCapítulo 19.5)** permite explorar la relación entre espontaneidad y temperatura. (a) De las cinco reacciones disponibles en la simulación, ¿cuáles son espontáneas a cualquier temperatura? (b) ¿Cuáles son no espontáneas a cualquier temperatura? (c) ¿Es posible que una reacción con cambio de entalpía positivo y cambio de entropía negativo sea espontánea? Explique su respuesta.
- 19.102 Con base en información de la simulación **Ley de Gibbs de la termodinámica (Gibbs Law Thermodynamics, eCapítulo 19.5)**, determine (a) la temperatura abajo de la cual la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  se lleva a cabo espontáneamente; (b) la temperatura abajo de la cual la reacción  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  es espontánea; (c) la temperatura arriba de la cual la reacción  $\text{Si}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SiCl}_4(\text{l})$  se lleva a cabo espontáneamente.
- 19.103 La simulación **Entalpía de disolución (Enthalpy of Solution, eCapítulo 13.1)** permite medir cambios de temperatura de la combinación de diversos compuestos con agua. (a) Con base en datos de esta simulación, establezca los signos de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de la disolución de nitrato de amonio. (b) ¿Es espontánea a cualquier temperatura la disolución del nitrato de amonio? Explique su respuesta.
- 19.104 Observe otra vez el vídeo **Bolsas de aire (Air Bags, eCapítulo 19.5)** y responda las preguntas siguientes. (a) ¿Cuáles son los signos de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de la descomposición de azida de sodio? (b) ¿Hay alguna temperatura a la que la descomposición de azida de sodio no sea espontánea? Explique su respuesta.
- 19.105 Cuando se enciende un globo lleno de hidrógeno, el hidrógeno y el oxígeno reaccionan de forma explosiva para formar agua. El vídeo **Formación de agua (Formation of Water, eCapítulo 19.5)** afirma que "el equilibrio está muy desplazado a la derecha". (a) Explique el significado de esta aseveración en términos de productos y reactivos. (b) Explique la relación entre la magnitud de una constante de equilibrio y el signo del  $\Delta G^\circ$ .

# Capítulo 20

## Electroquímica

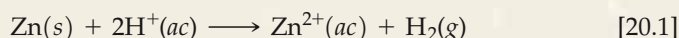
Restos del buque de vapor Peter Iredale (1906) en la desembocadura del río Columbia. La corrosión de metales, como el enmohecimiento del hierro, por ejemplo, implica la oxidación del metal. La corrosión del hierro es un proceso electroquímico en el que intervienen reacciones redox espontáneas y funciona de forma muy parecida a las reacciones redox que producen electricidad en las baterías.



<b>20.1</b>	Reacciones de oxidación-reducción
<b>20.2</b>	Balaceo de ecuaciones de oxidación-reducción
<b>20.3</b>	Celdas voltaicas
<b>20.4</b>	FEM de celda
<b>20.5</b>	Espontaneidad de las reacciones redox
<b>20.6</b>	Efecto de la concentración en la FEM de celda
<b>20.7</b>	Baterías
<b>20.8</b>	Corrosión
<b>20.9</b>	Electrólisis

## LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (REDOX)

se cuentan entre las reacciones químicas más comunes e importantes. Intervienen en una extensa variedad de procesos importantes, como el enmohecimiento del hierro, la manufactura y acción de los blanqueadores y la respiración de los animales. Como ya se expuso, la *oxidación* se refiere a la pérdida de electrones. A la inversa, la *reducción* concierne a la ganancia de electrones.  $\infty$  (Sección 4.4) Por consiguiente, ocurren reacciones de oxidación-reducción cuando se transfieren electrones del átomo que se oxida al átomo que se reduce. Cuando se agrega zinc metálico a un ácido fuerte (Figura 20.1 ►), por ejemplo, se transfieren electrones de los átomos de zinc (el zinc se oxida) a los iones de hidrógeno (el hidrógeno se reduce):



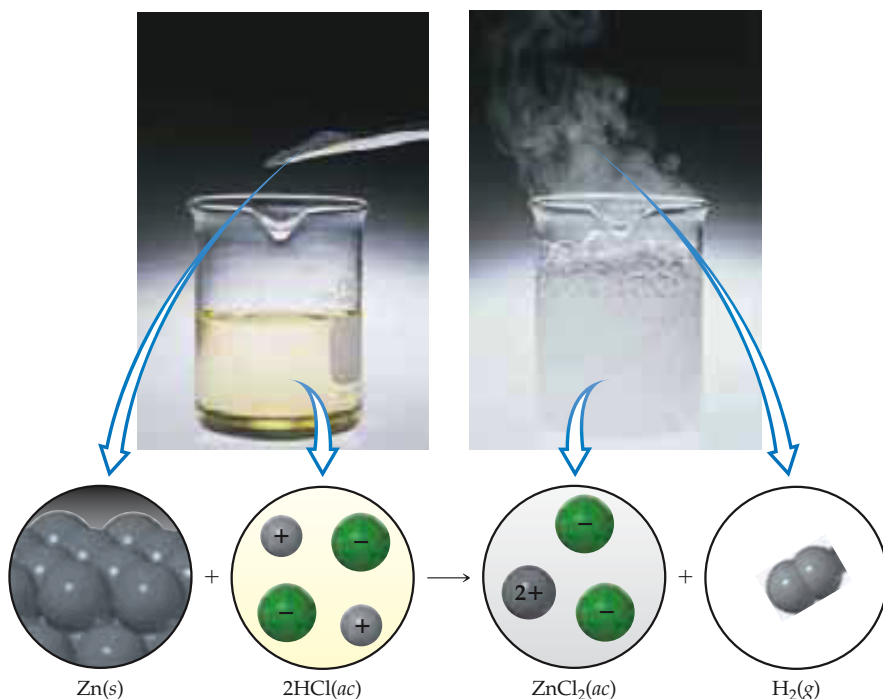
La transferencia de electrones que tiene lugar en la reacción de la figura 20.1 produce energía en forma de calor; la reacción es "cuesta abajo" desde el punto de vista termodinámico y se lleva a cabo espontáneamente. La transferencia de electrones que ocurre durante las reacciones de oxidación-reducción también sirve para producir energía en forma de electricidad. En otros casos utilizamos energía eléctrica para conseguir que se lleven a cabo ciertos procesos químicos no espontáneos. La **electroquímica** es el estudio de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. Nuestro estudio de la electroquímica arrojará luz sobre temas tan diversos como la construcción de baterías, la espontaneidad de las reacciones, la corrosión de los metales y la galvanoplastia. Comenzaremos con un repaso del uso de los números de oxidación para identificar las reacciones redox.



### ► Lo que veremos ◀

- Luego de un breve repaso de las *reacciones de oxidación-reducción (redox)*, estudiaremos el balanceo de ecuaciones redox.
- En seguida examinaremos las *celdas voltaicas*, esto es, las que utilizan reacciones redox espontáneas para producir electricidad. El electrodo donde se lleva a cabo la oxidación es el *ánodo*, y aquél donde ocurre la reducción es el *cátodo*.
- Una de las características importantes de una celda voltaica es su *fem* o voltaje, que es la diferencia entre los potenciales eléctricos de los dos electrodos.
- Los potenciales de electrodo, que se tabulan con referencia a reacciones de reducción en condiciones estándar (*potenciales estándar de reducción*), sirven para calcular los voltajes de celdas, determinar la fuerza relativa de agentes oxidantes y reductores, y predecir si una reacción redox en particular es o no espontánea.
- El voltaje asociado con las celdas que funcionan en condiciones no estándar se calcula a partir de voltajes estándar y la ecuación de Nernst.
- Se describen las celdas de concentración y las baterías, todas ellas basadas en celdas voltaicas.
- En seguida se estudia la *corrosión*, un proceso electroquímico espontáneo en el que intervienen metales.
- Por último, se estudian las reacciones redox no espontáneas y se examinan las *celdas electrolíticas*, que consumen electricidad; con base en este análisis se examina la relación entre la cantidad de corriente que fluye a través de una celda y la cantidad de productos que se obtiene.

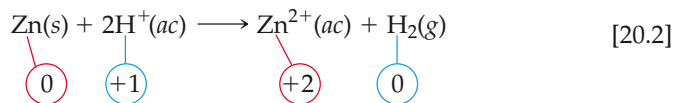




▲ **Figura 20.1** Al agregar zinc metálico a ácido clorhídrico se produce una reacción espontánea de oxidación-reducción: el zinc metálico se oxida a  $\text{Zn}^{2+}(ac)$ , y el  $\text{H}^+(ac)$  se reduce a  $\text{H}_2(g)$ , que produce el vigoroso burbujeo.

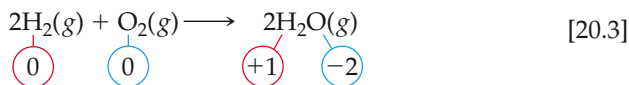
## 20.1 Reacciones de oxidación-reducción

¿Cómo se sabe si una reacción química en particular es una reacción de oxidación-reducción? Una forma consiste en llevar la cuenta de los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción. Este procedimiento nos dice qué elementos, en su caso, están cambiando de estado de oxidación. Por ejemplo, la reacción de la ecuación 20.1 se puede escribir como sigue:



Al escribir el número de oxidación arriba o abajo de la ecuación se ven los cambios de estado de oxidación que se producen: el estado de oxidación del Zn cambia de 0 a +2, y el del H cambia de +1 a 0.

En una reacción como la ecuación 20.2 se lleva a cabo una clara transferencia de electrones. El zinc pierde electrones cuando el  $\text{Zn}(s)$  se convierte en  $\text{Zn}^{2+}(ac)$ , y el hidrógeno gana electrones cuando  $\text{H}^+(ac)$  se transforma en  $\text{H}_2(g)$ . En otras reacciones los estados de oxidación cambian, pero no se puede decir que alguna sustancia gana o pierde literalmente electrones. Por ejemplo, considérese la combustión del hidrógeno gaseoso:



Ejercicios con el CD-ROM  
 Reacciones de oxidación-reducción Parte I  
 Reacciones de oxidación-reducción Parte II  
**(Oxidation-Reduction Reactions Part I)**  
**(Oxidation-Reduction Reactions Part II)**

El hidrógeno se ha oxidado del estado de oxidación 0 al +1, y el oxígeno se ha reducido del estado de oxidación 0 al -2. Por tanto, la ecuación 20.3 es una reacción de oxidación-reducción. Sin embargo, el agua no es una sustancia iónica, de modo que no hay una transferencia completa de electrones del hidrógeno al oxígeno al formarse agua. El uso de los números de oxidación, en consecuencia, es una forma conveniente de “contabilidad”, pero, *en general, no se debe tomar el estado de oxidación de un átomo como equivalente a su carga real en un compuesto químico.* ∞ (Una perspectiva más detallada: Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales, Sección 8.5)

En toda reacción redox debe haber tanto oxidación como reducción. En otras palabras, si una sustancia se oxida, entonces otra se debe reducir. La sustancia que hace posible que otra sustancia se oxide es el **agente oxidante**, o simplemente **oxidante**. El agente oxidante quita electrones a otra sustancia apropiándose los; en consecuencia, el agente oxidante se reduce. De forma análoga, un **agente reductor**, o sencillamente un **reductor**, es una sustancia que cede electrones, con lo cual hace que otra sustancia se reduzca. El agente reductor se oxida durante el proceso. En la ecuación 20.2, el  $H^+$  (*ac*) es el agente oxidante y el  $Zn(s)$  es el agente reductor.

### EJERCICIO TIPO 20.1

La batería de níquel y cadmio (nicad), una “pila seca” recargable que se utiliza en aparatos que funcionan con baterías, emplea la reacción siguiente para generar electricidad:



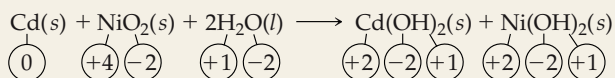
Identifique las sustancias que se oxidan y las que se reducen, e indique cuáles son agentes oxidantes y cuáles son agentes reductores.

#### Solución

**Análisis:** Se da una reacción redox y se pide identificar la sustancia que se oxida y la que se reduce, y marcar una como el agente oxidante y la otra como el agente reductor.

**Estrategia:** Primero se asignan números de oxidación a todos los átomos de la reacción, y se identifican los elementos que cambian de número de oxidación. Después, se aplican las definiciones de oxidación y reducción.

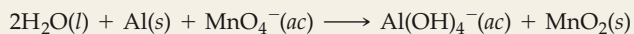
#### Resolución:



El Cd aumenta de número de oxidación de 0 a +2, y el Ni disminuye de +4 a +2. Puesto que el átomo de Cd aumenta de número de oxidación, se oxida (pierde electrones) y, por tanto, actúa como agente reductor. El átomo de Ni disminuye de número de oxidación cuando el  $NiO_2$  se convierte en  $Ni(OH)_2$ . Así pues, el  $NiO_2$  se reduce (gana electrones) y, por consiguiente, funge como agente oxidante.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Identifique los agentes oxidante y reductor de la siguiente ecuación de oxidación-reducción:



**Respuesta:** El  $Al(s)$  es el agente reductor; el  $MnO_4^-(ac)$  es el agente oxidante.

## 20.2 Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción

Siempre que se balancea una ecuación química, se debe obedecer la ley de conservación de la masa: la cantidad de cada elemento debe ser la misma en ambos lados de la ecuación. El balanceo de reacciones de oxidación-reducción plantea un requisito adicional: es preciso balancear las ganancias y pérdidas de electrones. En otras palabras, si una sustancia pierde un cierto número de electrones durante una reacción, entonces otra sustancia debe ganar el mismo número de electrones. En numerosas reacciones químicas simples, como la ecuación 20.2, el balanceo de electrones se efectúa “automáticamente”; se puede balancear la ecuación sin considerar explícitamente

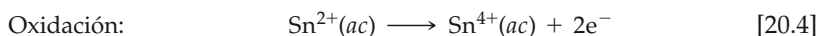
la transferencia de electrones. Muchas reacciones de oxidación-reducción, sin embargo, son más complejas que la ecuación 20.2 y no se pueden balancear fácilmente sin tener en cuenta el número de electrones que se ganan y se pierden en el curso de la reacción. En esta sección examinaremos un procedimiento sistemático para balancear ecuaciones redox.

### Medias reacciones

Aunque la oxidación y la reducción deben ocurrir simultáneamente, suele ser conveniente considerarlas como procesos individuales. Por ejemplo, la oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  por el  $\text{Fe}^{3+}$



puede considerarse como compuesta de dos procesos: (1) la oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  (Ec. 20.4) y (2) la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  (Ec. 20.5).



Adviértase que en el proceso de oxidación se muestran los electrones como productos, en tanto que en el proceso de reducción aparecen como reactivos.

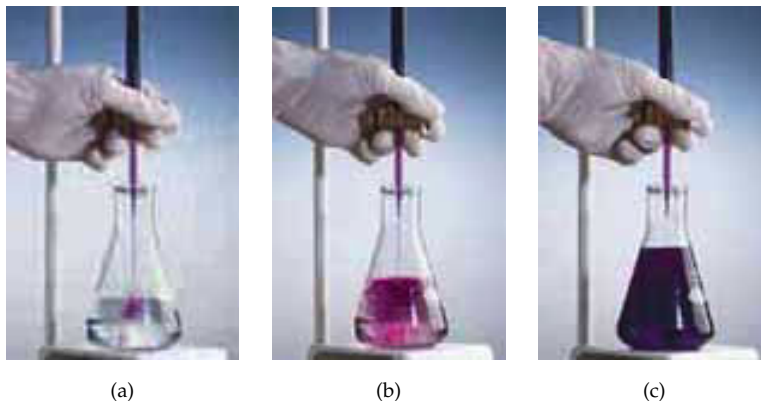
Las ecuaciones que muestran solamente la oxidación o la reducción, como las ecuaciones 20.4 y 20.5, se llaman **medias reacciones**. En la reacción redox global el número de electrones que se pierden en la media reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones que se ganan en la media reacción de reducción. Cuando se satisface esta condición y cada media reacción está balanceada, los electrones de cada lado se cancelan al sumar las medias reacciones para obtener la ecuación global balanceada de oxidación-reducción.

### Balanceo de ecuaciones por el método de medias reacciones

El uso de medias reacciones ofrece un método general para balancear reacciones de oxidación-reducción. Por ejemplo, considérese la reacción que se efectúa entre el ion permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) y el ion oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) en soluciones acuosas ácidas. Cuando se agrega  $\text{MnO}_4^-$  a una disolución acidificada de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , el intenso color púrpura del ion  $\text{MnO}_4^-$  se desvanece, como se ilustra en la figura 20.2 ▼. Se forman burbujas de  $\text{CO}_2$  y la disolución adquiere el color rosa pálido del  $\text{Mn}^{2+}$ . Por consiguiente, se puede escribir la ecuación no balanceada como sigue:

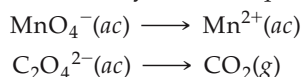


► **Figura 20.2** Titulación de una disolución ácida de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  con  $\text{KMnO}_4(ac)$ . (a) Conforme la reacción avanza, el  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  reduce rápidamente el  $\text{MnO}_4^-$ , de color púrpura intenso, a  $\text{Mn}^{2+}$ , de color rosa muy pálido. (b) Cuando se ha consumido todo el  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , persiste el color púrpura del  $\text{MnO}_4^-$ . El punto final corresponde al color púrpura más tenue discernible en la disolución. (c) Más allá del punto final, la disolución adquiere un color púrpura intenso debido al exceso de  $\text{MnO}_4^-$ .



Los experimentos muestran asimismo que en la reacción se consume  $H^+$  y se produce  $H_2O$ . Veremos que estos hechos se deducen en el curso del balanceo de la ecuación.

Para completar y balancear la ecuación 20.6 por el método de medias reacciones, se parte de la reacción no balanceada y se escriben dos medias reacciones incompletas: una en la que interviene el oxidante y otra en la que participa el reductor.



No hemos señalado explícitamente cuál sustancia se oxida y cuál se reduce. Esta información surge al balancear las medias reacciones.

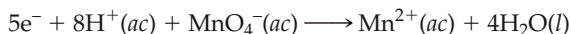
Ahora podemos completar y balancear las medias reacciones por separado. Primero se balancean los átomos que sufren oxidación o reducción asignando coeficientes de un lado o del otro según se requiera. Después, se balancean los elementos restantes del mismo modo. Si la reacción se lleva a cabo en disolución acuosa ácida, se añade  $H^+$  y  $H_2O$  ya sea a los reactivos o a los productos a fin de balancear el hidrógeno y el oxígeno. De forma análoga, en disolución básica se completa la ecuación con  $OH^-$  y  $H_2O$ . Estas especies son abundantes en las disoluciones respectivas, y su formación como productos o su consumo como reactivos pasa inadvertido sin dificultad en los experimentos. En la media reacción del permanganato ya hay un átomo de manganeso en cada lado de la ecuación. Sin embargo, se tienen cuatro átomos de oxígeno en el lado izquierdo y ninguno en el derecho; se necesitan cuatro moléculas de  $H_2O$  en los productos para balancear los cuatro átomos de oxígeno del  $MnO_4^-$ .



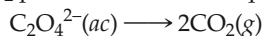
Los ocho átomos de hidrógeno que esto introduce en los productos se balancean agregando  $8 H^+$  a los reactivos.



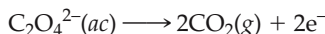
Ahora hay el mismo número de cada tipo de átomo en ambos lados de la ecuación, pero aún falta balancear la carga. La carga total de los reactivos es  $8(1+) + (1-) = 7+$ , y la de los productos es  $(2+) + 4(0) = 2+$ . Para balancear la carga, se agregan cinco electrones al lado de los reactivos.\*



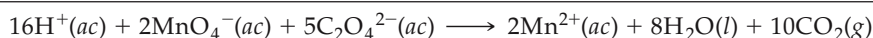
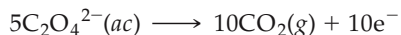
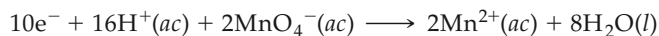
En el caso de la media reacción del oxalato, el balance de masas exige la formación de dos moléculas de  $CO_2$  por cada ion oxalato que reacciona:



Ahora la masa ya está balanceada. La carga se balancea agregando dos electrones a los productos para obtener una media reacción balanceada.



Ahora que tenemos dos medias reacciones balanceadas, debemos multiplicar cada una por un factor apropiado de modo que el número de electrones que se ganan en una media reacción sea igual al número de electrones que se pierden en la otra. A continuación se suman las medias reacciones para obtener la ecuación global balanceada. En nuestro ejemplo es necesario multiplicar la media reacción del  $MnO_4^-$  por 2, y la media reacción del  $C_2O_4^{2-}$  por 5, a fin de que aparezca el mismo número de electrones (10) en ambos lados de la ecuación:



\* Aunque no es necesario usar los números de oxidación de los elementos para balancear una media reacción por este método, los números de oxidación sirven como comprobación. En este ejemplo el  $MnO_4^-$  contiene manganeso en un estado de oxidación de +7. Dado que el manganeso cambia de un estado de oxidación de +7 a +2, debe ganar cinco electrones, tal como se ha concluido.



Ejercicios con el CD-ROM  
Balanceo de ecuaciones redox en ácido  
(Balancing Redox Equation in Acid)

La ecuación balanceada es la suma de las medias reacciones balanceadas. Adviértase que los electrones del lado de los reactivos y del lado de los productos de la ecuación se cancelan mutuamente.

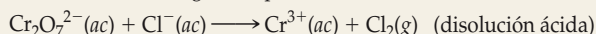
Podemos comprobar la ecuación balanceada contando átomos y cargas: hay 16 H, 2 Mn, 28 O, 10 C y una carga neta de 4+ en ambos lados de la ecuación; esto confirma que la ecuación está correctamente balanceada.

El procedimiento para balancear una reacción redox que se lleva a cabo en disolución ácida se resume como sigue:

1. Divida la ecuación en dos medias reacciones incompletas, una de oxidación y la otra de reducción.
2. Balancee cada media reacción.
  - (a) Primero, balancee los elementos distintos de H y O.
  - (b) En seguida, balancee los átomos de O añadiendo  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - (c) Después, balancee los átomos de H añadiendo  $\text{H}^+$ .
  - (d) Por último, balancee la carga agregando  $e^-$  al lado con más carga positiva en conjunto.
3. Multiplique cada media reacción por un entero de modo que el número de electrones que se pierden en una media reacción sea igual al número de los que se ganan en el otro.
4. Sume las dos medias reacciones y simplifique donde sea posible cancelando las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación.
5. Compruebe la ecuación para asegurar que haya el mismo número de átomos de cada tipo y la misma carga total en ambos lados.

#### EJERCICIO TIPO 20.2

Complete y balancee la ecuación siguiente por el método de medias reacciones:

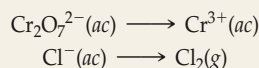


#### Solución

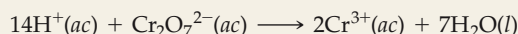
**Análisis:** Se da una ecuación redox parcial de una reacción que se lleva a cabo en disolución ácida y se pide balancearla.

**Estrategia:** Se siguen los cinco pasos que se resumen en el texto que antecede a este ejercicio tipo.

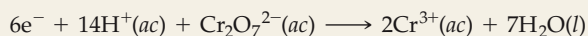
**Resolución:** Primero se divide la ecuación en dos medias reacciones:



Segundo, se balancea cada media reacción. En la primera media reacción la presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en los reactivos demanda dos  $\text{Cr}^{3+}$  en los productos. Los 7 átomos de oxígeno del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se balancean añadiendo 7  $\text{H}_2\text{O}$  a los productos. Los 14 átomos de hidrógeno de 7  $\text{H}_2\text{O}$  se balancean luego incorporando 14  $\text{H}^+$  a los reactivos:



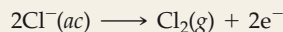
La carga se balancea agregando electrones al lado izquierdo de la ecuación de modo que la carga total sea la misma en ambos lados.



En la segunda media reacción se necesitan 2  $\text{Cl}^-$  para balancear un  $\text{Cl}_2$ .

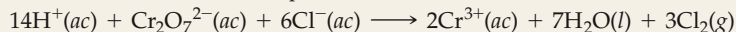


Se agregan dos electrones al lado derecho para balancear la carga.



Tercero, se iguala el número de electrones transferidos en las dos medias reacciones. Para ello, se multiplica la segunda media reacción por 3 para que el número de electrones que se ganan en la primera media reacción (6) sea igual al número de los que se pierden en la segunda, lo que permitirá cancelar los electrones después de sumar las medias reacciones.

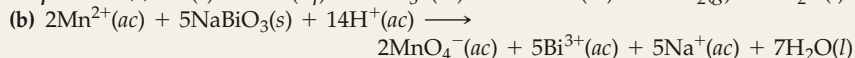
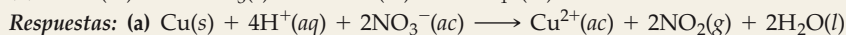
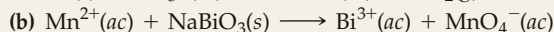
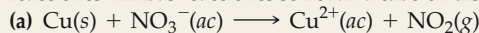
Cuarto, se suman las ecuaciones para obtener la ecuación balanceada:



**Comprobación:** Hay el mismo número de átomos de cada tipo en ambos lados de la ecuación (14 H, 2 Cr, 7 O, 6 Cl). Además, la carga es la misma en ambos lados (6+). Así pues, la ecuación está correctamente balanceada.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Complete y balancee las ecuaciones de oxidación-reducción siguientes por el método de medias reacciones. Ambas reacciones se llevan a cabo en disolución ácida:

**Balanceo de ecuaciones de reacciones que se llevan a cabo en disolución básica**

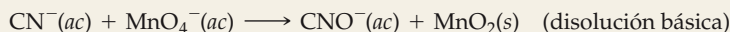
Si una reacción redox se lleva a cabo en disolución básica, se debe completar la ecuación con  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en vez de  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Las medias reacciones se balancean inicialmente como si se efectuasen en disolución ácida. Los iones  $\text{H}^+$  se “neutralizan” después agregando un mismo número de iones  $\text{OH}^-$  a ambos lados de la ecuación y cancelando, según corresponda, las moléculas de agua resultantes. Este procedimiento se ilustra en el ejercicio tipo 20.3.



Ejercicios con el CD-ROM  
Balanceo de una ecuación redox en base  
(Balancing Redox Equation in a Base)

**EJERCICIO TIPO 20.3**

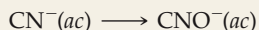
Complete y balancee la ecuación siguiente:

**Solución**

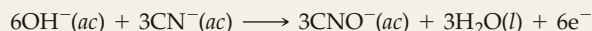
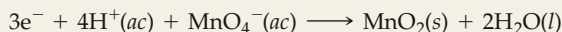
**Análisis:** Se da una ecuación redox incompleta y se pide completarla y balancearla, suponiendo que la reacción se lleva a cabo en disolución básica.

**Estrategia:** Se siguen los primeros cuatro pasos como si la reacción se efectuase en disolución ácida. Después se agrega el número apropiado de iones  $\text{OH}^-$  a cada lado de la ecuación, combinando  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$ . Se completa el proceso simplificando la ecuación.

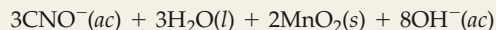
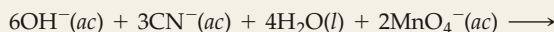
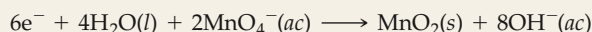
**Resolución:** Primero se escriben las medias reacciones incompletas y sin balancear:



Segundo, se balancea inicialmente cada media reacción como si se efectuase en disolución ácida. Las medias reacciones balanceadas resultantes son



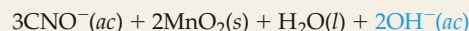
Tercero, se multiplica la ecuación de arriba por 3 y la de abajo por 2 para igualar la pérdida y ganancia de electrones en las dos medias reacciones:



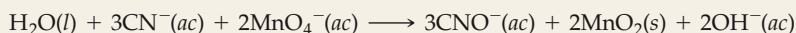
Cuarto, se suman las medias reacciones y se simplifican para dar



Quinto, debido a que el  $\text{H}^+$  no existe en concentración apreciable en disolución básica, se elimina de la ecuación agregando una cantidad apropiada de  $\text{OH}^-$  a ambos lados de la ecuación para neutralizar los  $2\text{H}^+$ . Los  $2\text{OH}^-$  y  $2\text{H}^+$  forman  $2\text{H}_2\text{O}$ :



La media reacción se puede simplificar porque hay  $\text{H}_2\text{O}$  en ambos lados de la ecuación. La ecuación simplificada es

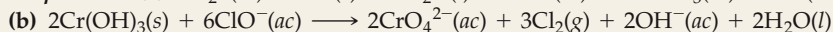
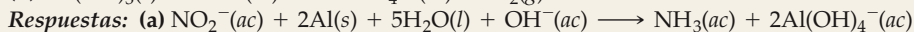
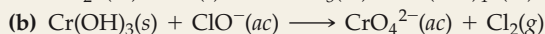
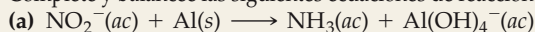


**Comprobación:** Se comprueba el resultado contando átomos y cargas:

Hay 3 C, 3 N, 2 H, 9 O, 2 Mn y una carga de 5- en ambos lados de la ecuación.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Complete y balancee las siguientes ecuaciones de reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo en disolución básica:

**Ejercicios con el CD-ROM**

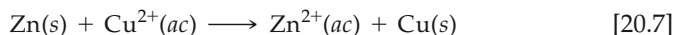
Celdas voltaicas I: La celda de cobre y zinc

(Voltaic Cells I: The Copper-Zinc Cell)

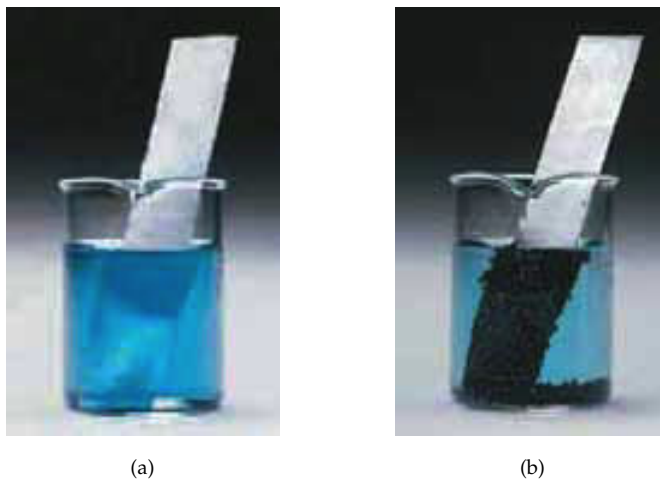
## 20.3 Celdas voltaicas

La energía liberada por una reacción redox espontánea puede usarse para realizar trabajo eléctrico. Esta tarea se cumple por medio de una **celda voltaica** (o **galvánica**), un dispositivo en el que la transferencia de electrones tiene lugar a lo largo de un camino externo, y no directamente entre los reactivos.

Se lleva a cabo una reacción espontánea de este tipo cuando se coloca una tira de zinc en contacto con una disolución que contiene  $\text{Cu}^{2+}$ . A medida que la reacción avanza, el color azul de los iones  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  se desvanece, y se deposita cobre metálico sobre el zinc. Al mismo tiempo, el zinc comienza a disolverse. Estas transformaciones se muestran en la figura 20.3 ▼ y se resumen en la ecuación 20.7:



La figura 20.4 ► muestra una celda voltaica que utiliza la reacción entre Zn y  $\text{Cu}^{2+}$  dada por la ecuación 20.7. Aunque el dispositivo que se muestra en la figura 20.4 es más complejo que el de la figura 20.3, la reacción es la misma en ambos casos. La diferencia significativa entre los dos dispositivos es que el Zn metálico y el  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  no están en contacto directo en la celda voltaica. En vez de ello, el Zn metálico está en contacto con  $\text{Zn}^{2+}(ac)$  en un compartimiento de la celda, y el Cu metálico está en contacto con  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  en otro compartimiento. En consecuencia, la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  sólo puede darse mediante un flujo de electrones a lo largo de un circuito externo, que en este caso es el alambre que conecta las tiras de Zn y Cu.



▲ **Figura 20.3** (a) Se coloca una tira de zinc en una disolución de sulfato de cobre(II). (b) Se transfieren electrones del zinc al ion  $\text{Cu}^{2+}$ , con lo cual se forman iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}(s)$ . A medida que la reacción avanza, el zinc se disuelve, el color azul debido al  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  se desvanece, y se deposita cobre metálico (el material oscuro sobre la tira de zinc y en el fondo del vaso).

Los dos metales sólidos que están conectados por un circuito externo se conocen como *electrodos*. Por definición, el electrodo en el que ocurre la oxidación es el **ánodo**; el electrodo en el que se efectúa la reducción es el **cátodo**.\* Cada uno de los dos compartimientos de la celda voltaica es una *media celda*. Una de las medias celdas es sede de la media reacción de oxidación, y la otra, de la media reacción de reducción. En nuestro ejemplo el Zn se oxida y el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce:



Los electrones quedan disponibles a medida que el zinc metálico se oxida en el ánodo, luego fluyen a lo largo del circuito externo hasta el cátodo, donde son consumidos conforme el  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  se reduce. Debido a que el Zn(s) se oxida en la celda, el electrodo de zinc pierde masa y la concentración de la disolución de  $\text{Zn}^{2+}$  aumenta con el funcionamiento de la celda. De forma análoga, el electrodo de Cu gana masa y la concentración de la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  disminuye conforme el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce a Cu(s).

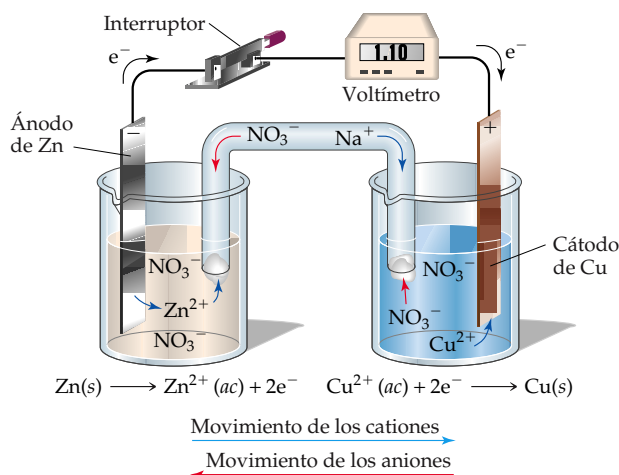
Para que una celda voltaica funcione, las disoluciones de las dos medias celdas deben seguir siendo eléctricamente neutras. A medida que el Zn se oxida en el compartimiento del ánodo, entran iones  $\text{Zn}^{2+}$  en la disolución. Por consiguiente, debe haber algún medio para que los iones positivos emigren fuera del compartimiento anódico o para que los iones negativos entren a fin de mantener la neutralidad eléctrica de la disolución. Análogamente, la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  en el cátodo quita carga positiva a la disolución y deja un exceso de carga negativa en esa media celda. Por tanto, deben entrar iones positivos en el compartimiento o bien salir iones negativos de él.

En la figura 20.4, un disco de vidrio poroso que separa los dos compartimientos permite una migración de iones que mantiene la neutralidad eléctrica de las disoluciones. En la figura 20.5 ▼, un *punte salino* cumple este propósito. Un puente salino consiste en un tubo con forma de U que contiene una disolución de un electrólito, como  $\text{NaNO}_3(\text{ac})$ , por ejemplo, cuyos iones no reaccionan con los otros iones de la celda ni con los materiales de los electrodos. El electrólito suele estar incorporado en un gel para que la disolución de electrólito no escurra al invertir el tubo en U. A medida que la oxidación y la reducción se llevan a cabo en los electrodos, los iones del puente salino se desplazan para neutralizar la carga de los compartimientos de la celda.



▲ **Figura 20.4** Celda voltaica basada en la reacción de la ecuación 20.7. El compartimiento de la izquierda contiene  $\text{CuSO}_4$  1 M y un electrodo de cobre. El de la derecha contiene  $\text{ZnSO}_4$  1 M y un electrodo de zinc. Las disoluciones están conectadas por un disco de vidrio poroso, que permite el contacto entre las dos disoluciones. Los electrodos metálicos están conectados a través de un voltímetro, que lee el potencial de la celda: 1.10 V.

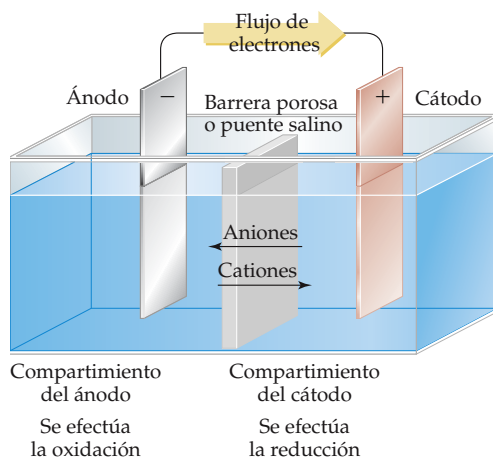
\* Para facilitar la memorización de estas definiciones, observe que las palabras *ánodo* y *oxidación* comienzan con vocal, y *cátodo* y *reducción*, con consonante.



▲ **Figura 20.5** Celda voltaica que emplea un puente salino para completar el circuito eléctrico.



► **Figura 20.6** Resumen de la terminología que se emplea para describir las celdas voltaicas. La oxidación se lleva a cabo en el ánodo; la reducción, en el cátodo. Los electrones fluyen espontáneamente del ánodo negativo al cátodo positivo. El desplazamiento de los iones en disolución completa el circuito eléctrico. Los aniones se desplazan hacia el ánodo, en tanto que los cationes se dirigen hacia el cátodo. Los compartimientos de la celda pueden estar separados por una barrera de vidrio poroso (como en la figura 20.4) o por un puente salino (como en la figura 20.5).

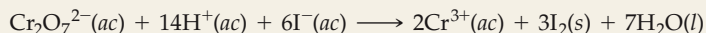


Cualquiera que sea el medio que se emplee para permitir la migración de iones entre las medias celdas, *los aniones siempre emigran hacia el ánodo, y los cationes, hacia el cátodo*. De hecho, no habrá un flujo electrónico mensurable entre los electrodos a menos que se provea un medio para que los iones se desplacen a través de la disolución, de un compartimiento de electrodo al otro, con lo cual se completa el circuito.

La figura 20.6 ▲ resume las relaciones entre el ánodo, el cátodo, el proceso químico que se lleva a cabo en la celda voltaica, el sentido de la emigración de iones en disolución y el movimiento de los electrones entre electrodos en el circuito externo. Adviértase en particular que *en toda celda voltaica los electrones fluyen desde el ánodo por el circuito externo hacia el cátodo*. Debido a que los electrones con carga negativa fluyen del ánodo al cátodo, el ánodo de una celda voltaica se rotula con un signo negativo, y el cátodo, con un signo positivo; podemos imaginar que los electrodos son atraídos hacia el cátodo positivo desde el ánodo negativo a lo largo del circuito externo.\*

#### EJERCICIO TIPO 20.4

La siguiente reacción de oxidación-reducción es espontánea:



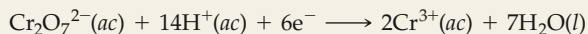
En un vaso de precipitados se vierte una disolución que contiene  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y en otro se vierte una disolución de  $\text{KI}$ . Se usa un puente salino para comunicar los vasos. Se suspende en cada disolución un conductor metálico que no reacciona con ninguna de las disoluciones (como una laminilla de platino), y se conectan con alambres los dos conductores a través de un voltímetro o algún otro dispositivo para detectar una corriente eléctrica. La celda voltaica resultante genera una corriente eléctrica. Indique la reacción que se lleva a cabo en el ánodo, la reacción del cátodo, el sentido en el que emigran los electrones y los iones y el signo de los electrodos.

#### Solución

**Análisis:** Se da la ecuación de una reacción espontánea y una descripción de cómo está construida la celda. Se pide escribir las medias reacciones que se llevan a cabo en el ánodo y en el cátodo, así como el sentido en el que se desplazan los electrones y los iones y los signos que se asignan a los electrodos.

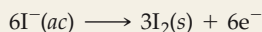
**Estrategia:** El primer paso consiste en dividir la ecuación química en medias reacciones a fin de identificar los procesos de oxidación y de reducción. Después se aplicarán las definiciones de ánodo y cátodo y el resto de la terminología que se resume en la figura 20.6.

**Resolución:** En una media reacción se convierte  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac})$  en  $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$ . A partir de estos iones, y completando y balanceando la media reacción se tiene



\* Aunque el ánodo y el cátodo se rotulan con los signos  $-$  y  $+$ , respectivamente, no se deben interpretar los rótulos como la carga de los electrodos. Los rótulos simplemente indican cuál es el electrodo en el que se liberan electrones hacia el circuito externo (el ánodo) y del que se reciben del circuito externo (el cátodo). Las cargas reales de los electrodos son prácticamente cero.

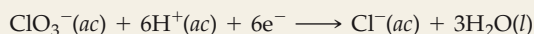
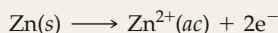
En la otra media reacción se convierte  $\Gamma(ac)$  en  $I_2(s)$ :



Ahora describiremos la celda voltaica con ayuda del resumen de la figura 20.6. La primera media reacción es el proceso de reducción (los electrones aparecen en el lado de los reactivos de la ecuación) y, por definición, este proceso se lleva a cabo en el cátodo. La segunda media reacción es la oxidación (los electrones se muestran en el lado de los productos de la ecuación), que se efectúa en el ánodo. Los iones  $\Gamma^-$  son la fuente de electrones, y los iones  $Cr_2O_7^{2-}$  aceptan los electrones. Por consiguiente, los electrones fluyen a lo largo del circuito externo desde el electrodo inmerso en la disolución de KI (el ánodo) hacia el electrodo inmerso en la disolución de  $K_2Cr_2O_7$  y  $H_2SO_4$  (el cátodo). Los electrodos mismos no reaccionan de modo alguno; simplemente constituyen un medio para transferir electrones desde las disoluciones o hacia ellas. Los cationes se desplazan a través de las disoluciones hacia el cátodo, y los aniones, hacia el ánodo. El ánodo (desde el que los electrones se desplazan) es el electrodo negativo, y el cátodo (hacia el que los electrones avanzan) es el electrodo positivo.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Las dos medias reacciones de una celda voltaica son



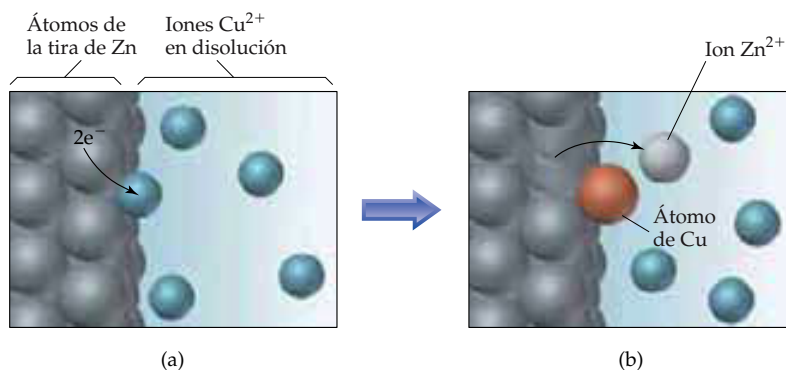
(a) Indique cuál reacción se lleva a cabo en el ánodo y cuál en el cátodo. (b) ¿Cuál electrodo se consume en la reacción de la celda? (c) ¿Cuál electrodo es positivo?

**Respuestas:** (a) La primera reacción se lleva a cabo en el ánodo; la segunda, en el cátodo. (b) El ánodo (Zn) se consume en la reacción de la celda. (c) El cátodo es positivo.

### Punto de vista molecular de los procesos de electrodo

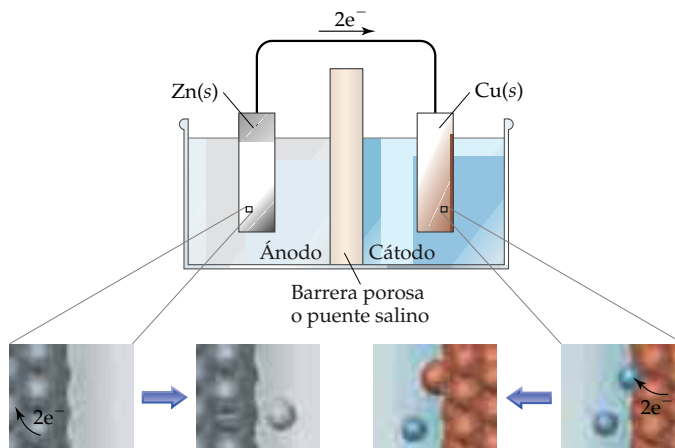
A fin de comprender mejor la relación entre las celdas voltaicas y las reacciones redox espontáneas, examinemos lo que ocurre en el nivel atómico o molecular. Los procesos reales que intervienen en la transferencia de electrones son muy complejos; no obstante, es mucho lo que se puede aprender examinando estos procesos de una forma simplificada.

Considérese en primer término la reacción redox espontánea entre  $Zn(s)$  y  $Cu^{2+}(ac)$  que se ilustra en la figura 20.3. Durante la reacción el  $Zn(s)$  se oxida a  $Zn^{2+}(ac)$  y el  $Cu^{2+}(ac)$  se reduce a  $Cu(s)$ . La figura 20.7  $\blacktriangledown$  muestra un diagrama esquemático de cómo se llevan a cabo estos procesos en el nivel atómico. Imaginemos un ion  $Cu^{2+}$  que entra en contacto con la tira de Zn metálico, como en la figura 20.7(a). Se transfieren dos electrones directamente de un átomo de Zn al ion  $Cu^{2+}$ , y el resultado es un ion  $Zn^{2+}$  y un átomo de Cu. El ion  $Zn^{2+}$  emigra de la disolución acuosa, en tanto que el átomo de Cu permanece depositado sobre la tira metálica [Figura 20.7(b)]. A medida que la reacción avanza, se produce cada vez más  $Cu(s)$  y desaparece el  $Cu^{2+}(ac)$ , como se vio en la figura 20.3(b).



$\blacktriangleleft$  **Figura 20.7** Representación de la reacción entre  $Zn(s)$  y  $Cu^{2+}(ac)$  en el nivel atómico. No se muestran las moléculas de agua ni los aniones de la disolución. (a) Un ion  $Cu^{2+}$  hace contacto con la superficie de la tira de Zn y recibe dos electrones de un átomo de Zn; el ion  $Cu^{2+}$  se reduce, y el átomo de Zn se oxida. (b) El ion  $Zn^{2+}$  resultante entra en la disolución, y el átomo de Cu permanece depositado sobre la tira.

► **Figura 20.8** Representación de la celda voltaica de la figura 20.5 en el nivel atómico. En el ánodo un átomo de Zn pierde dos electrones y se transforma en un ion  $\text{Zn}^{2+}$ ; el átomo de Zn se oxida. Los electrones viajan a lo largo del circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo un ion  $\text{Cu}^{2+}$  gana los dos electrones y forma un átomo de Cu; el ion  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce. Los iones migran a través de la barrera porosa a fin de mantener el balance de carga entre los compartimientos.



La celda voltaica de la figura 20.5 también se basa en la oxidación de  $\text{Zn}(s)$  y en la reducción de  $\text{Cu}^{2+}(ac)$ . En este caso, sin embargo, los electrones no se transfieren directamente entre las especies que reaccionan. La figura 20.8 ▲ muestra de forma cualitativa lo que sucede en cada uno de los electrodos de la celda. En la superficie del ánodo, un átomo de Zn “pierde” dos electrones y se convierte en un ion  $\text{Zn}^{2+}(ac)$  en el compartimiento del ánodo. Podemos pensar que los dos electrones viajan desde el ánodo y a lo largo del alambre hacia el cátodo. En la superficie del cátodo, los dos electrones reducen un ion  $\text{Cu}^{2+}$  a un átomo de Cu, el cual se deposita en el cátodo. Como ya señalamos, el flujo de electrones del ánodo al cátodo es posible sólo si se transfieren iones a través de un puente salino para mantener el balance de carga global en los dos compartimientos.

La reacción redox entre el Zn y el  $\text{Cu}^{2+}$  es espontánea independientemente de que reaccionen de forma directa o en los compartimientos separados de una celda voltaica. En cada caso la reacción global es la misma; sólo el camino por el que se transfieren los electrones del átomo de Zn a un ion  $\text{Cu}^{2+}$  es diferente. En la Sección 20.4 examinaremos *por qué* es espontánea esta reacción.

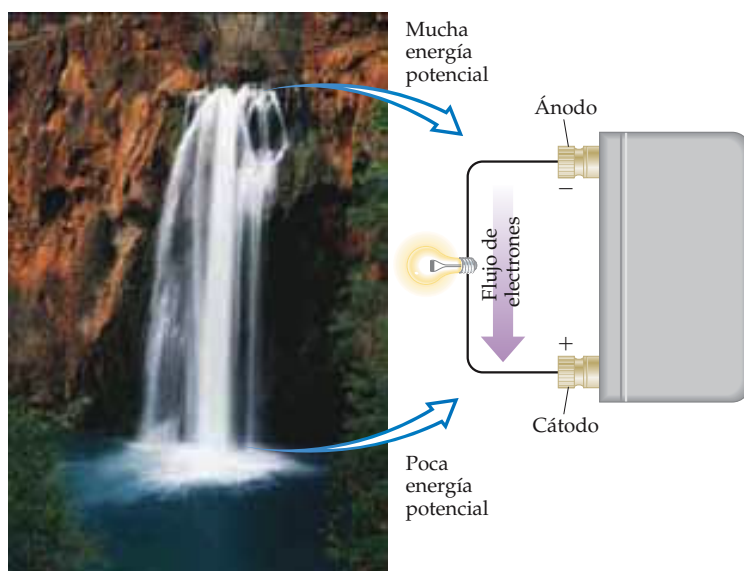
## 20.4 FEM de celda

¿Por qué se transfieren electrones espontáneamente de un átomo de Zn a un ion  $\text{Cu}^{2+}$ , ya sea de forma directa como en la reacción de la figura 20.3, o mediante un circuito externo como en la celda voltaica de la figura 20.5? En esta sección examinaremos la “fuerza motriz” que empuja los electrones a lo largo de un circuito externo en una celda voltaica.

Los procesos químicos que constituyen toda celda voltaica son espontáneos en el sentido en el que se describieron los procesos espontáneos en el capítulo 19. En un sentido simple, el flujo de electrones provocado por una celda voltaica es comparable con el flujo de agua en una cascada (Figura 20.9 ►). El agua fluye espontáneamente en una cascada debido a una diferencia de energía potencial entre la parte superior de la cascada y la corriente de más abajo. ∞ (Sección 5.1) De forma análoga, los electrones fluyen del ánodo de una celda voltaica a su cátodo debido a una diferencia de energía potencial. La energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo, por lo cual fluyen espontáneamente del ánodo al cátodo a lo largo de un circuito externo.

La diferencia de energía potencial por carga eléctrica (la *diferencia de potencial*) entre dos electrodos se mide en unidades de volt. Un volt (V) es la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 J de energía a una carga de 1 coulomb (C).

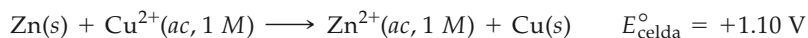
$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$



◀ **Figura 20.9** El flujo de electrones del ánodo al cátodo de una celda voltaica es comparable al flujo de agua en una cascada. El agua cae por la cascada porque su energía potencial es menor en el fondo de aquella que en la parte superior. Análogamente, si hay una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo de una celda voltaica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo a fin de reducir su energía potencial.

La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda voltaica proporciona la fuerza motriz que empuja los electrones a lo largo del circuito externo. Por consiguiente, a esta diferencia de potencial se le llama **fuerza electromotriz** (“que provoca movimiento de electrones”), o **fem**. La fem de una celda, que se denota como  $E_{\text{celda}}$ , se llama también **potencial de celda**. Debido a que el  $E_{\text{celda}}$  se mide en volt, solemos referirnos a ella como el *voltaje de celda*. En toda reacción de celda que se lleva a cabo espontáneamente, como la de una celda voltaica, el potencial de celda es *positivo*.

La fem de una celda voltaica en particular depende de las reacciones específicas que se llevan a cabo en el cátodo y en el ánodo, de las concentraciones de reactivos y productos y de la temperatura, que supondremos de  $25^{\circ}\text{C}$  a menos que se indique otra cosa. En esta sección concentraremos nuestra atención en celdas que funcionan a  $25^{\circ}\text{C}$  en *condiciones estándar*. Recuérdese (Sección 19.5) que las condiciones estándar incluyen concentraciones  $1\text{ M}$  en el caso de reactivos y productos en disolución, y una presión de  $1\text{ atm}$  en el de los que son gases (Tabla 19.3). En condiciones estándar la fem se denomina **fem estándar** o **potencial estándar de celda**, y se denota como  $E_{\text{celda}}^{\circ}$ . En el caso de la celda voltaica de Zn y Cu de la figura 20.5, por ejemplo, el potencial estándar de celda a  $25^{\circ}\text{C}$  es de  $+1.10\text{ V}$ .



Recuérdese que el supraíndice  $^{\circ}$  indica condiciones de estado estándar. ∞ (Sección 5.7)

### Potenciales estándar de reducción (de media celda)

La fem o potencial de celda de una celda voltaica depende de las medias celdas anódica y catódica específicas de que se trate. En principio, se podría tabular los potenciales de celda de todas las combinaciones posibles de cátodo y ánodo. Sin embargo, no es necesario emprender tan ardua tarea. En su lugar, se asigna un potencial estándar a cada media celda individual, y después se determina  $E_{\text{celda}}^{\circ}$  con base en estos potenciales de media celda.

El potencial de celda es la diferencia entre dos potenciales de electrodo, uno de ellos asociado con el cátodo, y el otro, con el ánodo. Por convención, el potencial asociado con cada electrodo se elige de modo que sea el potencial de que ocurra una reducción en ese electrodo. Por consiguiente, los potenciales estándar de electrodo se tabulan con respecto a reacciones de reducción; son **potenciales estándar de reducción**, y se denotan como  $E_{\text{red}}^{\circ}$ . El potencial de celda,  $E_{\text{celda}}^{\circ}$ , está dado por el potencial



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Potencial estándar de reducción,  
celdas voltaicas II: Celda de zinc e  
hidrógeno  
(Standard Reduction Potential,  
Voltaic Cells II: The Zinc-  
Hydrogen Cell)



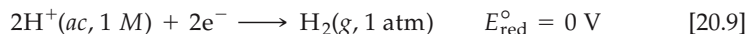
**Ejercicios con el CD-ROM**  
Potencial estándar de reducción,  
Celdas voltaicas II: celda de zinc e  
hidrógeno  
(Standard Reduction Potential,  
Voltaic Cells II: The Zinc-  
Hydrogen Cell)

estándar de reducción de la reacción catódica,  $E_{\text{red}}^{\circ}$ (cátodo), *menos* el potencial estándar de reducción de la reacción anódica,  $E_{\text{red}}^{\circ}$ (ánodo):

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) \quad [20.8]$$

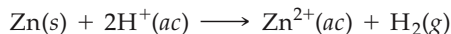
En breve analizaremos con más detenimiento la ecuación 20.8.

Debido a que toda celda voltaica consta de dos medias celdas, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de una media celda. Sin embargo, si se asigna un potencial estándar de reducción a cierta media reacción de referencia, entonces se puede determinar los potenciales estándar de reducción de otras medias reacciones con respecto a esa referencia. La media reacción de referencia es la reducción de  $\text{H}^+(\text{ac})$  a  $\text{H}_2(\text{g})$  en condiciones estándar, a la cual se asigna un potencial estándar de reducción de exactamente 0 V.



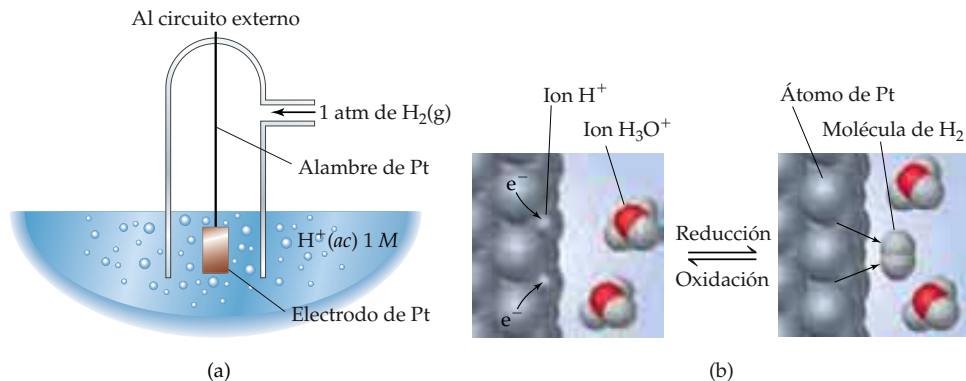
Un electrodo ideado de modo que produzca esta media reacción se denomina **electrodo estándar de hidrógeno (EEH)**. Un EEH se compone de un alambre de platino conectado a un trozo de laminilla de platino cubierta de platino finamente dividido que provee una superficie inerte para la reacción. El electrodo se encierra en un tubo de vidrio de modo que se pueda burbujear hidrógeno gaseoso en condiciones estándar (1 atm) sobre el platino, y la disolución contiene  $\text{H}^+(\text{ac})$  en condiciones estándar (1 M) (Figura 20.10 ▼).

La figura 20.11 ► muestra una celda voltaica con un EEH y un electrodo estándar de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . La reacción espontánea es la que se muestra en la figura 20.1, a saber, la oxidación de Zn y la reducción de  $\text{H}^+$ .

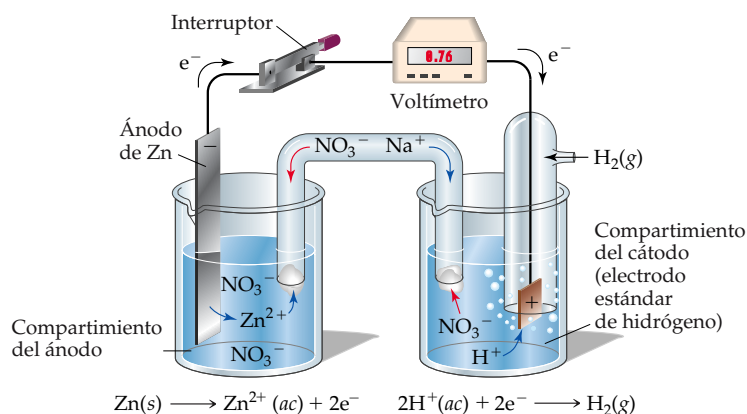


Adviértase que el electrodo de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  es el ánodo y el EEH es el cátodo, y que el voltaje de celda es de +0.76 V. Con base en el potencial estándar de reducción definido del  $\text{H}^+$  ( $E_{\text{red}}^{\circ} = 0$ ) y la ecuación 20.8, se puede determinar el potencial estándar de reducción de la media reacción de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ :

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) \\ +0.76 \text{ V} &= 0 \text{ V} - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) \\ E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) &= -0.76 \text{ V} \end{aligned}$$

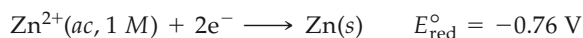


▲ **Figura 20.10** El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) se usa como electrodo de referencia. (a) Un EEH consiste en un electrodo con Pt finamente dividido en contacto con  $\text{H}_2(\text{g})$  a una presión de 1 atm y una disolución ácida en la que  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ . (b) Representación molecular de los procesos que se llevan a cabo en el EEH. Cuando el EEH es el cátodo de una celda, dos iones  $\text{H}^+$  aceptan cada uno un electrón del electrodo de Pt y se reducen a átomos de H. Los átomos de H se unen para formar  $\text{H}_2$ . Cuando el EEH es el ánodo de una celda, se efectúa el proceso inverso: en la superficie del electrodo una molécula de  $\text{H}_2$  pierde dos electrones y se oxida a  $\text{H}^+$ . Los iones  $\text{H}^+$  en disolución están hidratados. (Sección 16.2)



◀ **Figura 20.11** Celda voltaica que emplea un electrodo estándar de hidrógeno.

Así pues, se asigna un potencial de  $-0.76\text{ V}$  a la reducción del  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Zn}$ .



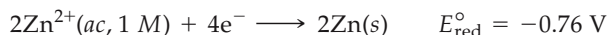
Se ha escrito la reacción como una reducción no obstante que “marcha en reversa”, como oxidación, en la celda de la figura 20.11. Siempre que se asigna un potencial a una media reacción, se escribe ésta como una reducción.

Los potenciales estándar de reducción de otras medias reacciones se establecen a partir de otros potenciales de celda de forma análoga a como se hizo en el caso de la media reacción de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . La tabla 20.1 ▼ presenta algunos potenciales estándar de reducción; en el apéndice E se incluye una lista más completa. Estos potenciales estándar de reducción, que se suelen denominar *potenciales de media celda*, se pueden combinar para calcular las fem de una extensa variedad de celdas voltaicas.

**TABLA 20.1** Potenciales estándar de reducción en agua a  $25^{\circ}\text{C}$

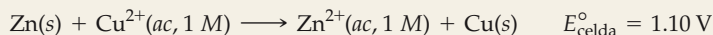
Potencial (V)	Media reacción de reducción
+2.87	$\text{F}_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}(ac)$
+1.51	$\text{MnO}_4^{-}(ac) + 8\text{H}^{+}(ac) + 5e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
+1.36	$\text{Cl}_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}(ac)$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^{+}(ac) + 6e^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}(l)$
+1.23	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^{+}(ac) + 4e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$
+1.06	$\text{Br}_2(l) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}(ac)$
+0.96	$\text{NO}_3^{-}(ac) + 4\text{H}^{+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
+0.80	$\text{Ag}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(s)$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$
+0.68	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$
+0.59	$\text{MnO}_4^{-}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 3e^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^{-}(ac)$
+0.54	$\text{I}_2(s) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}(ac)$
+0.40	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}(ac)$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(s)$
0	$2\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(g)$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ni}(s)$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}(s)$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}(s)$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^{-}(ac)$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Al}(s)$
-2.71	$\text{Na}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Na}(s)$
-3.05	$\text{Li}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Li}(s)$

Puesto que el potencial eléctrico mide energía potencial por carga eléctrica, los potenciales estándar de reducción son propiedades intensivas. Por consiguiente, *un cambio en el coeficiente estequiométrico de una media reacción no influye en el valor del potencial estándar de reducción*. Por ejemplo, el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la reducción de 2 mol de  $\text{Zn}^{2+}$  es igual que el correspondiente a la reducción de 1 mol de  $\text{Zn}^{2+}$ :

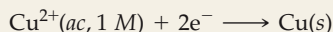


### EJERCICIO TIPO 20.5

En el caso de la celda voltaica de Zn y  $\text{Cu}^{2+}$  de la figura 20.5 se tiene que



Si el potencial estándar de reducción del  $\text{Zn}^{2+}$  es de  $-0.76 \text{ V}$ , calcule el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu.



#### Solución

**Análisis:** Se da el  $E_{\text{celda}}^{\circ}$  y  $E_{\text{red}}^{\circ}$  del  $\text{Zn}^{2+}$  y se pide calcular el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  del  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Estrategia:** En la celda voltaica, el Zn se oxida y es por tanto el ánodo. Por consiguiente, el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  del  $\text{Zn}^{2+}$  que se da es el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (ánodo). Puesto que el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce, está en la media celda catódica. Por tanto, el potencial de reducción desconocido del  $\text{Cu}^{2+}$  es el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (cátodo). Puesto que se conocen  $E_{\text{celda}}^{\circ}$  y  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (ánodo), se puede despejar  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (cátodo) de la ecuación 20.8.

#### Resolución:

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo})$$

$$1.10 \text{ V} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - (-0.76 \text{ V})$$

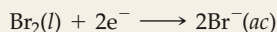
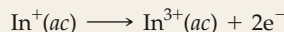
$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) = 1.10 \text{ V} - 0.76 \text{ V} = 0.34 \text{ V}$$

**Comprobación:** Este potencial estándar de reducción concuerda con el que aparece en la tabla 20.1.

**Comentario:** El potencial estándar de reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  se puede representar como  $E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$ , y el del  $\text{Zn}^{2+}$  como  $E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} = -0.76$ . El subíndice identifica el ion que se reduce en la media reacción de reducción.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Cierta celda voltaica se basa en las medias reacciones siguientes:

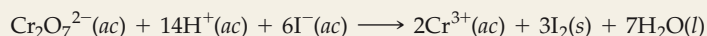


La fem estándar de esta celda es de  $1.46 \text{ V}$ . Con base en los datos de la tabla 20.1, calcule el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la reducción de  $\text{In}^{3+}$  a  $\text{In}^{+}$ .

**Respuesta:**  $-0.40 \text{ V}$

### EJERCICIO TIPO 20.6

A partir de los potenciales estándar de reducción de la tabla 20.1, calcule la fem estándar de la celda voltaica que se describe en el EJERCICIO TIPO 20.4, la cual se basa en la reacción siguiente:

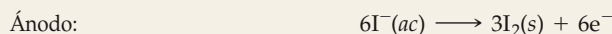
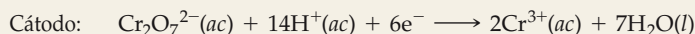


#### Solución

**Análisis:** Se da la ecuación de una reacción redox y se pide calcular la fem estándar (potencial estándar) de la celda voltaica asociada.

**Estrategia:** El primer paso consiste en identificar las medias reacciones que se llevan a cabo en el cátodo y en el ánodo, lo cual ya se hizo en el EJERCICIO TIPO 20.4. Después se calcula la fem estándar con base en datos de la tabla 20.1 y en la ecuación 20.8.

**Resolución:** Las medias reacciones son



De acuerdo con la tabla 20.1, el potencial estándar de reducción de la reducción de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  es de +1.33 V, y el potencial estándar de reducción de la reducción de  $\text{I}_2$  a  $\text{I}^-$  (la inversa de la media reacción de oxidación) es de +0.54 V. Estos valores se introducen en la ecuación 20.8.

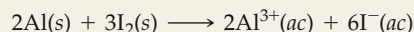
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) = 1.33 \text{ V} - 0.54 \text{ V} = 0.79 \text{ V}$$

Aunque la media reacción del yoduro en el ánodo se debe multiplicar por 3 para obtener una ecuación balanceada de la reacción, el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  no se multiplica por 3. Como ya señalamos, el potencial estándar de reducción es una propiedad intensiva y, por tanto, es independiente de los coeficientes estequiométricos específicos.

**Comprobación:** El potencial de celda, 0.79 V, es un número positivo. Como ya se indicó, la celda voltaica debe tener una fem positiva para que funcione.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con base en datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar de una celda que emplea la siguiente reacción de celda global:



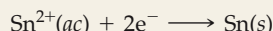
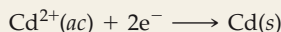
**Respuesta:** +2.20 V

Ahora ya estamos en condiciones de analizar con más detenimiento la ecuación 20.8. Con respecto a cada una de las medias celdas de una celda voltaica, el potencial estándar de reducción proporciona una medida de la fuerza motriz de la reducción. *Cuanto más positivo es el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , tanto mayor es la fuerza motriz de la reducción.* En toda celda voltaica la reacción catódica tiene un valor más positivo de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  que la reacción anódica. En esencia, se utiliza la mayor fuerza motriz de la reacción catódica para conseguir que la media reacción anódica se lleve a cabo “en reversa”, como oxidación.

La ecuación 20.8 nos dice que el potencial de celda,  $E_{\text{celda}}^{\circ}$ , es la diferencia entre el potencial estándar de reducción de la media reacción catódica,  $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo})$  y la media reacción del ánodo,  $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo})$ . Podemos interpretar el  $E_{\text{celda}}^{\circ}$  como la “fuerza motriz neta” que empuja los electrones a lo largo de un circuito externo. La ecuación 20.8 se ilustra gráficamente en la figura 20.12 ►, donde los potenciales estándar de reducción se muestran en una escala, con los valores más positivos de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  en la parte más alta de la escala (como en la tabla 20.1). En toda celda voltaica la media reacción catódica es la que está más arriba en la escala, y la diferencia entre los dos potenciales estándar de reducción es el potencial de celda. La figura 20.13 ► muestra los valores específicos de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la celda voltaica de Zn y Cu de la figura 20.5.

### EJERCICIO TIPO 20.7

Cierta celda voltaica se basa en las dos medias reacciones estándar siguientes:



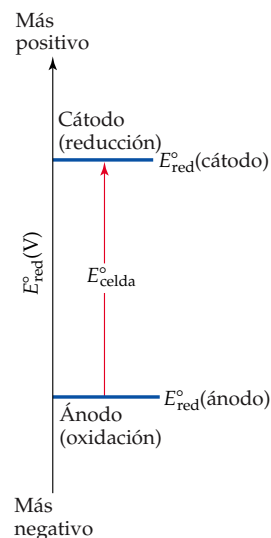
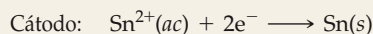
Con base en datos del apéndice E, determine (a) las medias reacciones que se llevan a cabo en el cátodo y en el ánodo y (b) el potencial estándar de celda.

#### Solución

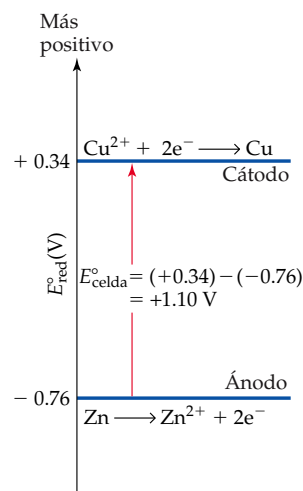
**Análisis:** Es necesario consultar el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de dos medias reacciones y usar estos valores para identificar el cátodo y el ánodo de la celda y calcular su potencial estándar de celda,  $E_{\text{red}}^{\circ}$ . El ánodo tendrá el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  menos positivo.

**Estrategia:** El cátodo corresponde a la reducción con el valor más positivo de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ . El ánodo tendrá el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  menos positivo. Para escribir la media reacción del ánodo se invierte la media reacción que corresponde a la reducción.

**Resolución:** (a) De acuerdo con el apéndice E,  $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$  y  $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$ . El potencial estándar de reducción del  $\text{Sn}^{2+}$  es más positivo (menos negativo) que el del  $\text{Cd}^{2+}$ ; por tanto, la reducción del  $\text{Sn}^{2+}$  es la reacción que se lleva a cabo en el cátodo:



► **Figura 20.12** El potencial estándar de celda de una celda voltaica mide la diferencia entre los potenciales estándar de reducción de las reacciones catódica y anódica:  $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo})$ . En una celda voltaica la reacción catódica es siempre la que tiene el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  más positivo (menos negativo).



► **Figura 20.13** Potenciales de media celda de la celda voltaica de la figura 20.5 en un diagrama al estilo de la figura 20.12.



Por consiguiente, la reacción anódica es la pérdida de electrones por parte del Cd.



(b) El potencial de celda está dado por la ecuación 20.8.

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) = (-0.136 \text{ V}) - (-0.403 \text{ V}) = 0.267 \text{ V}$$

Adviértase que es intrascendente el que los valores de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de ambas medias reacciones sean negativos; los valores negativos simplemente indican cómo son estas reacciones en comparación con la reacción de referencia: la reducción de  $\text{H}^{+}(ac)$ .

**Comprobación:** El potencial de celda es positivo, como debe ser en toda celda voltaica.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

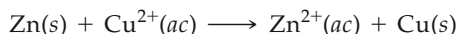
Cierta celda voltaica se basa en una media celda de  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  y una media celda de  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ .

(a) ¿Cuál es la reacción que se lleva a cabo en el ánodo? (b) ¿Cuál es el potencial estándar de celda?

**Respuestas:** (a)  $\text{Co} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^{-}$ ; (b)  $+0.499 \text{ V}$

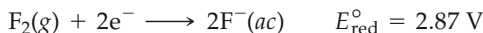
## Agentes oxidantes y reductores

Hasta este punto hemos examinado las celdas voltaicas con base en la tabulación de potenciales estándar de reducción. Los valores de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  también nos ayudan a comprender la química de las reacciones acuosas. Recuérdese, por ejemplo, la reacción entre  $\text{Zn}(s)$  y  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  que se muestra en la figura 20.3.



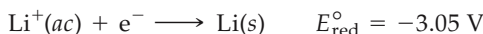
En esta reacción el Zn metálico se oxida y el  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  se reduce. Estas sustancias, sin embargo, se hallan en contacto directo y, por tanto, no producen trabajo eléctrico aprovechable; en esencia, el contacto directo pone la celda “en corto circuito”. No obstante, la fuerza motriz de la reacción es la misma que en una celda voltaica, como en la figura 20.5. Debido a que el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  (0.34 V) es más positivo que el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la reducción de  $\text{Zn}^{2+}$  (-0.76 V), la reducción del  $\text{Cu}^{2+}(ac)$  por el  $\text{Zn}(s)$  es un proceso espontáneo.

Se puede generalizar la relación entre el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  y la espontaneidad de las reacciones redox: *cuanto más positivo es el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de una media reacción, tanto mayor es la tendencia del reactivo de la media reacción a reducirse y, por tanto, a oxidar otras especies.* Por ejemplo, en la tabla 20.1,  $\text{F}_2$  es la especie más fácil de reducir; por tanto, es el agente oxidante más fuerte de la lista.



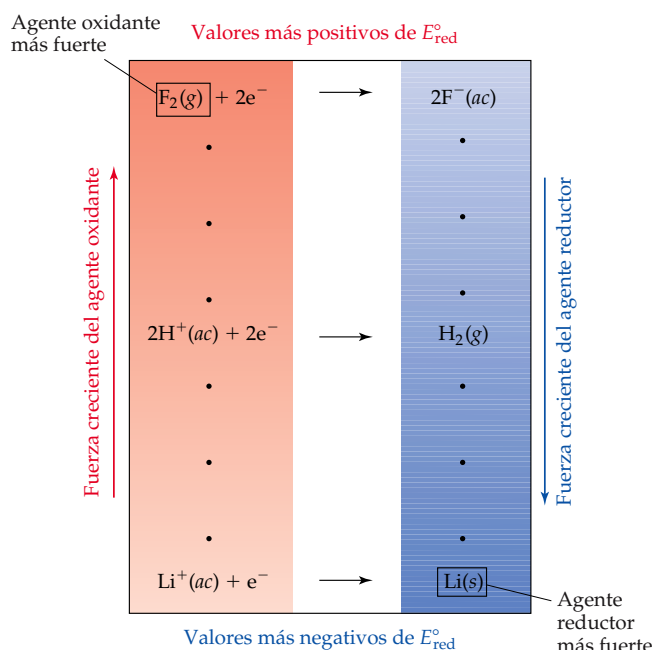
Entre los agentes oxidantes de uso más frecuente están los halógenos, el  $\text{O}_2$  y oxianiones como  $\text{MnO}_4^{-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{NO}_3^{-}$ , cuyos átomos centrales tienen estados de oxidación positivos altos. De acuerdo con la tabla 20.1, todas estas especies se reducen con valores positivos grandes de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ .

El ion litio ( $\text{Li}^{+}$ ) es la especie más difícil de reducir y es, por tanto, el agente oxidante más malo:



Por ser el  $\text{Li}^{+}$  tan difícil de reducir, la reacción inversa, la oxidación de  $\text{Li}(s)$  a  $\text{Li}^{+}(ac)$ , es una reacción sumamente favorable. *La media reacción con el potencial de reducción más pequeño es la más fácil de invertir como oxidación.* Por consiguiente, el litio metálico tiene una gran tendencia a transferir electrones a otras especies. En agua, el Li es el agente reductor más fuerte de las sustancias que se incluyen en la tabla 20.1.

Entre los agentes reductores de uso común se cuentan el  $\text{H}_2$  y los metales activos, como los metales alcalinos y los alcalinotérreos. También se usan como agentes reductores otros metales cuyos cationes tienen valores negativos de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (Zn y Fe, por ejemplo). Es difícil guardar por largo tiempo disoluciones de agentes reductores debido a la ubicua presencia del  $\text{O}_2$ , un buen agente oxidante. Por ejemplo, las disoluciones de revelado que se usan en fotografía son agentes reductores suaves; tienen una vida de anaquel limitada porque el  $\text{O}_2$  del aire los oxida con facilidad.



◀ **Figura 20.14** Los potenciales estándar de reducción,  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , de la tabla 20.1 guardan relación con la capacidad de las sustancias para servir como agentes oxidantes o reductores. Las especies del lado izquierdo de las medias reacciones actúan como agentes oxidantes, y las del lado derecho, como agentes reductores. A medida que  $E_{\text{red}}^{\circ}$  se torna más positivo, la fuerza oxidante de las especies de la izquierda aumenta. Conforme  $E_{\text{red}}^{\circ}$  se torna más negativo, la fuerza reductora de las especies de la derecha aumenta.

El orden de la lista de valores de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la tabla 20.1 corresponde a la capacidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores, y se resume en la figura 20.14 ▲. Las sustancias que se reducen con más facilidad (agentes oxidantes fuertes) son los reactivos de la parte superior izquierda de la tabla. Sus productos, que aparecen en la parte superior derecha, se oxidan con dificultad (agentes reductores débiles). Las sustancias de la parte inferior izquierda de la tabla se reducen con dificultad, pero sus productos se oxidan fácilmente. Esta relación inversa entre fuerza oxidante y fuerza reductora se asemeja a la relación inversa entre la fuerza de los ácidos y bases conjugados (Figura 16.4).

A fin de facilitar la memorización de las relaciones entre la fuerza de los agentes oxidantes y reductores, recuérdese la reacción muy exotérmica entre el sodio metálico y el cloro gaseoso para formar cloruro de sodio (Figura 8.2). En esta reacción el  $\text{Cl}_2(\text{g})$  se reduce (sirve como agente oxidante fuerte) y el  $\text{Na}(\text{s})$  se oxida (sirve como agente reductor fuerte). Los productos de esta reacción (iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) son agentes oxidantes y reductores muy débiles, respectivamente.

### EJERCICIO TIPO 20.8

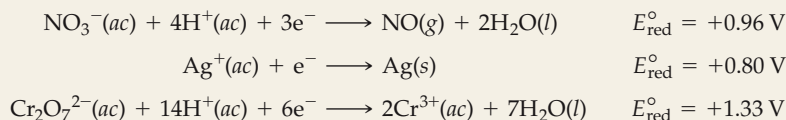
Con ayuda de la tabla 20.1, clasifique los iones siguientes en orden de fuerza creciente como agentes oxidantes:  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$ ,  $\text{Ag}^+(\text{ac})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac})$ .

#### Solución

**Análisis:** Se dan varios iones y se pide ordenarlos de acuerdo con su capacidad para actuar como agentes oxidantes.

**Estrategia:** Cuanto mayor es la facilidad con la que un ion se reduce (valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  más positivo), tanto más fuerte es como agente oxidante.

**Resolución:** De acuerdo con la tabla 20.1 se tiene que



Dado que el potencial estándar de reducción del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es el más positivo, el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es el agente oxidante más fuerte de los tres. El orden es  $\text{Ag}^+ < \text{NO}_3^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con ayuda de la tabla 20.1, ordene los iones siguientes del agente reductor más fuerte al más débil:  $\Gamma(ac)$ ,  $\text{Fe}(s)$ ,  $\text{Al}(s)$ .

**Respuesta:**  $\text{Al}(s) > \text{Fe}(s) > \Gamma(ac)$

## 20.5 Espontaneidad de las reacciones redox

Hemos observado que las celdas voltaicas emplean reacciones redox que se llevan a cabo espontáneamente. Toda reacción capaz de efectuarse en una celda voltaica con producción de una fem positiva debe ser espontánea. En consecuencia, es posible decidir si una reacción redox será espontánea calculando la fem asociada a ella con base en potenciales de media celda.

Lo que se expone a continuación se refiere a las reacciones redox en general, no sólo a reacciones de celdas voltaicas. Por consiguiente, daremos a la ecuación 20.8 un carácter más general escribiéndola como sigue:

$$E^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de reducción}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de oxidación}) \quad [20.10]$$

Al modificar la ecuación 20.8 se ha desechado el subíndice “celda” para indicar que la fem calculada no se refiere necesariamente a una celda voltaica. De forma análoga, se han generalizado los potenciales estándar de reducción del lado derecho de la ecuación haciendo referencia a los procesos de reducción y oxidación, en vez del cátodo y del ánodo. Ahora podemos hacer una afirmación de carácter general acerca de la espontaneidad de una reacción y su fem asociada,  $E$ : *Un valor positivo de  $E$  indica un proceso espontáneo, y un valor negativo de  $E$  indica un proceso no espontáneo.* Representaremos la fem en condiciones no estándar como  $E$ , y la fem estándar como  $E^\circ$ .



Ejercicios con el CD-ROM  
Química redox del hierro  
y el cobre  
(Redox Chemistry of Iron and  
Copper)

### EJERCICIO TIPO 20.9

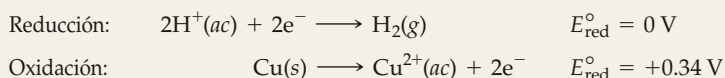
Con base en potenciales estándar de reducción (Tabla 20.1), determine si las reacciones siguientes son espontáneas en condiciones estándar:

- (a)  $\text{Cu}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$   
 (b)  $\text{Cl}_2(g) + 2\text{I}^-(ac) \longrightarrow 2\text{Cl}^-(ac) + \text{I}_2(s)$

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para establecer si una reacción redox es espontánea en condiciones estándar, primero es necesario escribir sus medias reacciones de reducción y oxidación, para después calcular la fem estándar,  $E^\circ$ , de la reacción a partir de los potenciales estándar de reducción y la ecuación 20.10. Por último, el signo de  $E^\circ$ , si es positivo, indica que la reacción es espontánea.

**Resolución:** (a) En esta reacción se oxida  $\text{Cu}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  y se reduce  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ . Las medias reacciones correspondientes y los potenciales estándar de reducción asociados a ellas son

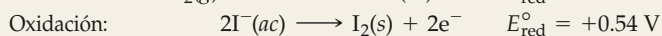
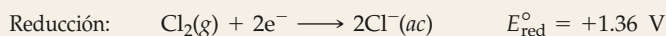


Adviértase que, en el caso del proceso de oxidación, se emplea el potencial estándar de reducción de la tabla 20.1 correspondiente a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}$ . Ahora se calcula  $E^\circ$  con ayuda de la ecuación 20.10.

$$\begin{aligned} E^\circ &= E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de reducción}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de oxidación}) \\ &= (0 \text{ V}) - (0.34 \text{ V}) = -0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que el valor de  $E^\circ$  es negativo, la reacción no es espontánea en el sentido en que se ha escrito. El cobre metálico no reacciona con los ácidos de esta forma. La reacción inversa, en cambio, es espontánea: el  $\text{H}_2$  reduce el  $\text{Cu}^{2+}$ .

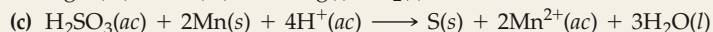
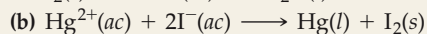
(b) Se sigue un procedimiento análogo al del inciso (a):



En este caso  $E^\circ = (1.36 \text{ V}) - (0.54 \text{ V}) = +0.82 \text{ V}$ . Dado que el valor de  $E^\circ$  es positivo, la reacción es espontánea y serviría para construir una celda voltaica.

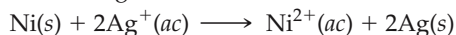
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con base en los potenciales estándar de reducción del apéndice E, determine cuáles de las reacciones siguientes son espontáneas en condiciones estándar:



**Respuesta:** Las reacciones (b) y (c) son espontáneas.

Los potenciales estándar de reducción facilitan la comprensión de la serie de actividad de los metales.  $\infty$  (Sección 4.4) Recuérdese que cualquier metal de la serie de actividad será oxidado por los iones de cualquier metal que esté abajo de él. Ahora podemos reconocer el origen de esta regla sobre la base de los potenciales estándar de reducción. La serie de actividad (Tabla 4.5) se compone de las reacciones de oxidación de los metales, ordenadas del agente reductor más fuerte en la parte superior al agente reductor más débil en la inferior. (Así pues, el orden está “invertido” con respecto al de la tabla 20.1.) Por ejemplo, el níquel está arriba de la plata en la serie de actividad. Por consiguiente, es de esperar que el níquel desplace a la plata, de acuerdo con la reacción neta siguiente:



En esta reacción el Ni se oxida y el  $\text{Ag}^+$  se reduce. Por tanto, y con base en datos de la tabla 20.1, la fem estándar de la reacción es

$$\begin{aligned} E^\circ &= E_{\text{red}}^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \\ &= (+0.80 \text{ V}) - (-0.28 \text{ V}) = +1.08 \text{ V} \end{aligned}$$

El valor positivo de  $E^\circ$  indica que el desplazamiento de la plata por el níquel es un proceso espontáneo. Recuérdese que, no obstante que la media reacción de la plata se multiplica por dos, no se hace lo mismo con el potencial de reducción.

### FEM y cambio de energía libre

El cambio de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , es una medida de la espontaneidad de un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes.  $\infty$  (Sección 19.5) Puesto que la fem,  $E$ , de una reacción redox indica si la reacción es espontánea, la fem y el cambio de energía libre están relacionados según la ecuación 20.11.

$$\Delta G = -nFE \quad [20.11]$$

En esta ecuación  $n$  es un número positivo sin unidades que representa el número de electrones que se transfieren en la reacción. La constante  $F$  es la *constante de Faraday*, así llamada en honor de Michael Faraday (Figura 20.15  $\blacktriangleright$ ). La constante de Faraday es la cantidad de carga eléctrica de 1 mol de electrones. Esta cantidad de carga recibe el nombre de **faraday** ( $F$ ).

$$1 F = 96,500 \text{ C/mol} = 96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$$

Las unidades del  $\Delta G$  calculado mediante la ecuación 20.11 son J/mol; al igual que en la ecuación 19.21, en este caso “por mol” significa “por mol de la reacción tal como está escrita”.  $\infty$  (Sección 19.7)

Tanto  $n$  como  $F$  son números positivos. Por tanto, un valor positivo de  $E$  en la ecuación 20.11 origina un valor negativo de  $\Delta G$ . Recuerde: *tanto un valor positivo de  $E$  como un valor negativo de  $\Delta G$  indican que la reacción es espontánea*. Cuando todos los reactivos y productos se hallan en su estado estándar, se puede modificar la ecuación 20.11 para relacionar  $\Delta G^\circ$  con  $E^\circ$ .

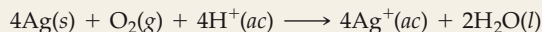
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad [20.12]$$



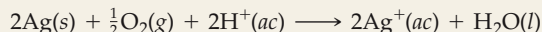
**▲ Figura 20.15** Michael Faraday (1791–1867) nació en Inglaterra, hijo de un herrero pobre. A la edad de 14 años entró como aprendiz de un encuadernador, quien daba tiempo a Faraday para leer y asistir a conferencias. En 1812 Faraday comenzó a trabajar como asistente en el laboratorio de Humphry Davy en la Royal Institution. Fue el sucesor de Davy como el científico más famoso e influyente de Inglaterra, e hizo una cantidad asombrosa de descubrimientos importantes, entre ellos la formulación de las relaciones cuantitativas entre la corriente eléctrica y el grado de avance de las reacciones químicas en las celdas electroquímicas.

**EJERCICIO TIPO 20.10**

(a) Con base en los potenciales estándar de reducción de la tabla 20.1, calcule el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , de la reacción siguiente:



(b) Suponga que la reacción del inciso (a) se hubiese escrito como sigue:



¿Cuáles son los valores de  $E^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  cuando la reacción se escribe de esta forma?

**Solución**

**Análisis:** Se pide determinar el  $\Delta G^\circ$  de una reacción redox a partir de potenciales estándar de reducción.

**Estrategia:** Se determina  $E^\circ$  de la reacción con base en datos de la tabla 20.1 y la ecuación 20.10, y luego se usa  $E^\circ$  en la ecuación 20.12 para calcular el  $\Delta G^\circ$ .

**Resolución:** (a) Primero se calcula  $E^\circ$  descomponiendo la ecuación en dos medias reacciones, como se hizo en el EJERCICIO TIPO 20.9, y después se obtienen los valores de  $E_{\text{red}}^\circ$  de la tabla 20.1 (o del Apéndice E):



No obstante que la segunda media reacción tiene 4Ag, se usa directamente el valor de  $E_{\text{red}}^\circ$  tomado de la tabla 20.1 porque la fem es una propiedad intensiva.

Aplicando la ecuación 20.10 se tiene que

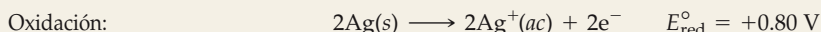
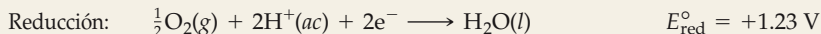
$$E^\circ = (1.23 \text{ V}) - (0.80 \text{ V}) = 0.43 \text{ V}$$

Las medias reacciones muestran la transferencia de 4 electrones. Así pues, en esta reacción  $n = 4$ . Ahora se aplica la ecuación 20.12 para calcular el  $\Delta G^\circ$ :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -nFE^\circ \\ &= -(4)(96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(+0.43 \text{ V}) \\ &= -1.7 \times 10^5 \text{ J/mol} = -170 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

El valor positivo de  $E^\circ$  origina un valor negativo de  $\Delta G^\circ$ .

(b) La ecuación global es la misma del inciso (a), en este caso multiplicada por  $\frac{1}{2}$ . Las medias reacciones son



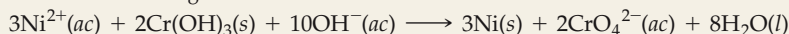
Los valores de  $E_{\text{red}}^\circ$  son los mismos que en el inciso (a); no cambian al multiplicar las medias reacciones por  $\frac{1}{2}$ . Por tanto,  $E^\circ$  tiene el mismo valor que en el inciso (a):  $E^\circ = +0.43 \text{ V}$ . Advuértase, sin embargo, que el valor de  $n$  ha cambiado a  $n = 2$ , que es  $\frac{1}{2}$  de su valor en el inciso (a). Por tanto, el  $\Delta G^\circ$  es la mitad del correspondiente al inciso (a).

$$\Delta G^\circ = -(2)(96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(+0.43 \text{ V}) = -83 \text{ kJ/mol.}$$

**Recordatorio:**  $E^\circ$  es una magnitud *intensiva*, por lo que multiplicar una ecuación química por cierto factor no influye en el valor de  $E^\circ$ . Sin embargo, esa multiplicación sí modifica el valor de  $n$ , y con ello el valor de  $\Delta G^\circ$ . El cambio de energía libre, en unidades de kJ/mol de reacción tal como está escrita, es una magnitud *extensiva*.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Considere la reacción siguiente:



(a) ¿Cuál es el valor de  $n$  en esta reacción? (b) Calcule el  $\Delta G^\circ$  de esta reacción a partir de datos del apéndice E.

**Respuestas:** (a) 6; (b) +87 kJ/mol

## 20.6 Efecto de la concentración en la FEM de celda

Hemos visto cómo calcular la fem de una celda cuando los reactivos y los productos se hallan en las condiciones estándar. A medida que una celda se descarga, sin embargo, los reactivos de la reacción se consumen y se generan productos, de modo que las concentraciones de estas sustancias cambian. La fem decae paulatinamente

hasta que  $E = 0$ , punto en el cual decimos que la celda está “muerta”. En ese punto las concentraciones de los reactivos y productos dejan de cambiar; están en equilibrio. En esta sección examinaremos cómo depende la fem de celda de las concentraciones de los reactivos y productos de la reacción de la celda. La fem que se genera en estas condiciones no estándar se calcula mediante una ecuación deducida por primera vez por Walther Nernst (1864–1941), un químico alemán que estableció muchos de los fundamentos teóricos de la electroquímica.

### Ecuación de Nernst

La dependencia de la fem de celda respecto de la concentración se obtiene a partir de la dependencia del cambio de energía libre respecto de la concentración.  $\infty$  (Sección 19.7) Recuérdese que el cambio de energía libre,  $\Delta G$ , guarda relación con el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad [20.13]$$

La cantidad  $Q$  es el cociente de reacción, cuya forma es la de la expresión de la constante de equilibrio salvo que las concentraciones son las que existen en la mezcla de reacción en un momento dado.  $\infty$  (Sección 15.5)

Sustituyendo  $\Delta G = -nFE$  (Ecuación 20.11) en la ecuación 20.13 se obtiene

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Despejando  $E$  de esta ecuación se obtiene la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad [20.14]$$

Se acostumbra representar esta ecuación en términos de logaritmos comunes (de base 10):

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q \quad [20.15]$$

A  $T = 298 \text{ K}$  la cantidad  $2.303RT/F$  es igual a  $0.0592 \text{ V}$ , de modo que la ecuación se simplifica a

$$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (T = 298 \text{ K}) \quad [20.16]$$

Esta ecuación nos permite hallar la fem que una celda produce en condiciones no estándar, o bien determinar la concentración de un reactivo o producto midiendo la fem de la celda.

A fin de mostrar cómo se podría emplear la ecuación 20.16, considérese la reacción siguiente, que ya hemos analizado:



En este caso  $n = 2$  (se transfieren dos electrones del Zn al  $\text{Cu}^{2+}$ ) y la fem estándar es de  $+1.10 \text{ V}$ . Por tanto, a  $298 \text{ K}$  la ecuación de Nernst da

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad [20.17]$$

Recuérdese que los sólidos puros se excluyen de la expresión de  $Q$ .  $\infty$  (Sección 15.5) De acuerdo con la ecuación 20.17, la fem aumenta a medida que  $[\text{Cu}^{2+}]$  aumenta y que  $[\text{Zn}^{2+}]$  disminuye. Por ejemplo, cuando  $[\text{Cu}^{2+}]$  es  $5.0 \text{ M}$  y  $[\text{Zn}^{2+}]$  es  $0.050 \text{ M}$ , se tiene

$$\begin{aligned} E &= 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \left( \frac{0.050}{5.0} \right) \\ &= 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} (-2.00) = 1.16 \text{ V} \end{aligned}$$



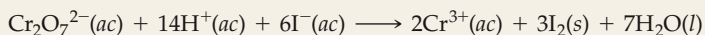
Ejercicios con el CD-ROM  
Actividad con la ecuación de  
Nernst  
(Nernst Equation Activity)

Así pues, incrementar la concentración del reactivo ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y disminuir la concentración del producto ( $\text{Zn}^{2+}$ ) con respecto a las condiciones estándar aumenta la fem de la celda ( $E = +1.16 \text{ V}$ ) con respecto a las condiciones estándar ( $E^\circ = +1.10 \text{ V}$ ). Este resultado era previsible a la luz del principio de Le Châtelier.  $\infty$  (Sección 15.6)

En general, si las concentraciones de los reactivos aumentan con respecto a las de los productos, la fem aumenta. A la inversa, si las concentraciones de los productos aumentan con respecto a las de los reactivos, la fem disminuye. Durante el funcionamiento de una celda voltaica los reactivos se transforman en producto, lo que incrementa el valor de  $Q$  y disminuye la fem.

### EJERCICIO TIPO 20.11

Calcule la fem a 298 K que genera la celda descrita en el EJERCICIO TIPO 20.4 cuando  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.0 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ ,  $[\text{I}^-] = 1.0 \text{ M}$  y  $[\text{Cr}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ .



#### Solución

**Análisis:** Se da la ecuación química de una celda voltaica y las concentraciones de reactivos y productos con los que ésta funciona. Se pide calcular la fem de la celda en estas condiciones no estándar.

**Estrategia:** La fem de la celda en condiciones no estándar se calcula aplicando la ecuación de Nernst (Ecuación 20.16).

**Resolución:** Primero se calcula la  $E^\circ$  de la celda a partir de potenciales estándar de reducción (Tabla 20.1 o Apéndice E). La fem estándar de esta reacción se calculó en el EJERCICIO TIPO 20.6:  $E^\circ = 0.79 \text{ V}$ . Como se verá si se consulta ese ejercicio, la ecuación balanceada muestra una transferencia de seis electrones del agente reductor al agente oxidante, de modo que  $n = 6$ . El cociente de reacción,  $Q$ , es

$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(2.0)(1.0)^{14}(1.0)^6} = 5.0 \times 10^{-11}$$

Aplicando la ecuación 20.16 se tiene que

$$\begin{aligned} E &= 0.79 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{6} \log(5.0 \times 10^{-11}) \\ &= 0.79 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{6} (-10.30) \\ &= 0.79 \text{ V} + 0.10 \text{ V} = 0.89 \text{ V} \end{aligned}$$

**Comprobación:** En términos cualitativos, este resultado es el esperado: debido a que la concentración de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (un reactivo) es más de  $1 \text{ M}$  y la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  (un producto) es menos de  $1 \text{ M}$ , la fem es mayor que  $E^\circ$ .  $Q$  es de alrededor de  $10^{-10}$ , así que  $\log Q$  es aproximadamente  $-10$ . Por tanto, la corrección de  $E^\circ$  es de alrededor de  $0.06 \times (10)/6$ , que es  $0.1$ , en armonía con el cálculo más detallado.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la fem que genera la celda descrita en el ejercicio de aplicación que acompaña al EJERCICIO TIPO 20.6 cuando  $[\text{Al}^{3+}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $[\text{I}^-] = 0.010 \text{ M}$ .

**Respuesta:**  $E = +2.36 \text{ V}$

### EJERCICIO TIPO 20.12

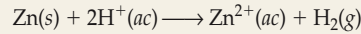
Si el voltaje de una celda de  $\text{Zn}-\text{H}^+$  (como la de la figura 20.11) es de  $0.45 \text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$  cuando  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$  y  $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$ , ¿cuál es la concentración de  $\text{H}^+$ ?

#### Solución

**Análisis:** Se da una descripción de una celda voltaica, su fem y las concentraciones de todos los reactivos y productos salvo la de  $\text{H}^+$ , la cual se pide calcular.

**Estrategia:** Primero se escribe la ecuación química de la celda y se calcula  $E^\circ$  a partir de potenciales estándar de reducción. Después se despeja  $Q$  de la ecuación de Nernst y, por último, se despeja  $[\text{H}^+]$  de  $Q$ .

**Resolución:** La reacción de la celda es



La fem estándar es

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{\text{red}}(\text{reducción}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{oxidación}) \\ &= 0 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = +0.76 \text{ V} \end{aligned}$$

Puesto que cada átomo de Zn pierde 2 electrones,

$$n = 2$$

Aplicando la ecuación de Nernst (Ecuación 20.16) se tiene que

$$0.45 \text{ V} = 0.76 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log Q$$

$$\log Q = (0.76 \text{ V} - 0.45 \text{ V}) \left( \frac{2}{0.0592 \text{ V}} \right) = 10.47$$

$$Q = 10^{10.47} = 3.0 \times 10^{10}$$

Q tiene la forma de la constante de equilibrio de la reacción

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2} = 3.0 \times 10^{10}$$

Despejando  $[\text{H}^+]$  se obtiene

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{1.0}{3.0 \times 10^{10}} = 3.3 \times 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{3.3 \times 10^{-11}} = 5.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

**Comentario:** Una celda voltaica en cuya reacción de celda interviene el  $\text{H}^+$  sirve para medir  $[\text{H}^+]$  o el pH. Un medidor de pH es una celda voltaica de diseño especial con un voltímetro calibrado para leer el pH directamente.  $\infty$  (Sección 16.4)

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

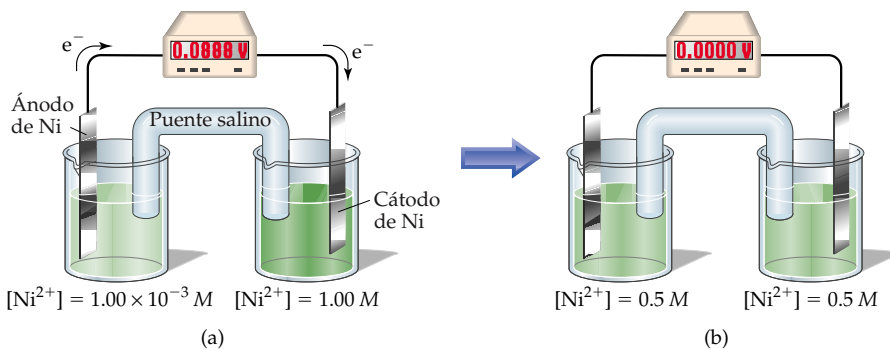
¿Cuál es el pH de la disolución del compartimiento catódico de la celda que se representa en la figura 20.11 cuando  $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]$  en el compartimiento anódico es  $0.10 \text{ M}$  y la fem de celda es de  $0.542 \text{ V}$ ?

**Respuesta:** pH = 4.19

## Celdas de concentración

En todas las celdas voltaicas que hemos examinado hasta ahora, la especie reactiva en el ánodo ha sido diferente a la del cátodo. Sin embargo, la fem de celda depende de la concentración, de modo que se puede construir una celda voltaica teniendo la *misma* especie en los compartimientos del ánodo y del cátodo siempre y cuando las concentraciones sean diferentes. Una celda basada exclusivamente en la fem que se genera debido a una diferencia de concentración es una **celda de concentración**.

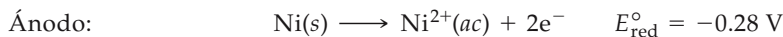
En la figura 20.16(a)  $\blacktriangledown$  se muestra un diagrama de una celda de concentración. Un compartimiento contiene una tira de níquel metálico inmersa en una disolu-



**▲ Figura 20.16** Celda de concentración basada en la reacción de celda de  $\text{Ni}^{2+}$ -Ni. En (a) las concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  en los dos compartimientos son desiguales, y la celda genera una corriente eléctrica. La celda funciona hasta que las concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  en los dos compartimientos se igualan (b), punto en el que la celda ha alcanzado el equilibrio y está "muerta".



ción 1.00 M de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$ . El otro compartimiento también tiene un electrodo de  $\text{Ni}(s)$ , pero éste se halla inmerso en una disolución  $1.00 \times 10^{-3} M$  de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$ . Los dos compartimientos están conectados mediante un puente salino y un alambre externo con un voltímetro. Las reacciones de media celda son cada una la inversa de la otra.



Aunque la fem *estándar* de esta celda es cero,  $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) = (-0.28 \text{ V}) - (-0.28 \text{ V}) = 0 \text{ V}$ , la celda funciona en condiciones *no estándar* porque la concentración de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  es diferente en los dos compartimientos. De hecho, la celda funcionará hasta que las concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  en ambos compartimientos sean iguales. El  $\text{Ni}(s)$  se oxida en la media celda que contiene la disolución más diluida, con lo cual aumenta la concentración de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$ . Éste es, por tanto, el compartimiento anódico de la celda. El  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  se reduce en la media celda que contiene la disolución más concentrada, con lo cual disminuye la concentración de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  y este compartimiento resulta ser el catódico. La reacción de celda *global* es, por tanto,



La ecuación de Nernst permite calcular la fem de una celda de concentración. Vemos que en esta celda en particular  $n = 2$ . La expresión del cociente de reacción de la reacción global es  $Q = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{diluido}} / [\text{Ni}^{2+}]_{\text{concentrado}}$ . Por tanto, la fem a 298 K es

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \\ &= 0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{diluido}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{concentrado}}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{1.00 \times 10^{-3} M}{1.00 M} \\ &= +0.0888 \text{ V} \end{aligned}$$

Esta celda de concentración genera una fem de casi 0.09 V no obstante que  $E^{\circ} = 0$ . La diferencia de concentración constituye la fuerza motriz de la celda. Cuando las concentraciones de los dos compartimientos se igualan,  $Q = 1$  y  $E = 0$ .

La idea de generar un potencial mediante una diferencia de concentración es la base del funcionamiento de los medidores de pH (Figura 16.6). También constituye un aspecto crítico de la regulación del latido cardíaco en los mamíferos, como se expone en el recuadro de “Química y vida” de esta sección.

### EJERCICIO TIPO 20.13

Se construye una celda voltaica con dos electrodos de hidrógeno. El electrodo 1 tiene  $P_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$  y una concentración desconocida de  $\text{H}^+(ac)$ . El electrodo 2 es un electrodo estándar de hidrógeno ( $[\text{H}^+] = 1.00 M$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$ ). A 298 K el voltaje de celda medido es de 0.211 V, y se observa que fluye una corriente eléctrica del electrodo 1 al electrodo 2 a lo largo del circuito externo. Calcule la  $[\text{H}^+]$  de la disolución del electrodo 1. ¿Cuál es su pH?

#### Solución

**Análisis:** Se da el voltaje de una celda de concentración y el sentido en el que fluye la corriente. Se tiene además las concentraciones de todos los reactivos y productos salvo la  $[\text{H}^+]$  de la media celda 1, que es la incógnita.

**Estrategia:** Conviene determinar  $Q$  mediante la ecuación de Nernst y luego usar  $Q$  para calcular la concentración problema. Dado que se trata de una celda de concentración,  $E_{\text{celda}}^{\circ} = 0 \text{ V}$ .

**Resolución:** Aplicando la ecuación de Nernst se tiene que

$$0.211 \text{ V} = 0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log Q$$

$$\log Q = -(0.211 \text{ V}) \left( \frac{2}{0.0592 \text{ V}} \right) = -7.13$$

$$Q = 10^{-7.13} = 7.4 \times 10^{-8}$$

Puesto que la corriente fluye del electrodo 1 al electrodo 2, el electrodo 1 es el ánodo de la celda y el electrodo 2 es el cátodo. Así pues, las reacciones de electrodo son las siguientes, donde la concentración de  $\text{H}^+(\text{ac})$  en el electrodo 1 se representa como la incógnita  $x$ :



Por consiguiente,

$$Q = \frac{[\text{H}^+(\text{electrodo 1})]^2 P_{\text{H}_2}(\text{electrodo 2})}{[\text{H}^+(\text{electrodo 2})]^2 P_{\text{H}_2}(\text{electrodo 1})}$$

$$= \frac{x^2(1.00)}{(1.00)^2(1.00)} = x^2 = 7.4 \times 10^{-8}$$

$$x = \sqrt{7.4 \times 10^{-8}} = 2.7 \times 10^{-4}$$

En el electrodo 1, por tanto,  $[\text{H}^+] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ , y el pH de la disolución es

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2.7 \times 10^{-4}) = 3.57$$

**Comentario:** La concentración de  $\text{H}^+$  en el electrodo 1 es menor que en el electrodo 2, y por esta razón el electrodo 1 es el ánodo de la celda: la oxidación de  $\text{H}_2$  a  $\text{H}^+(\text{ac})$  incrementa la  $[\text{H}^+]$  en el electrodo 1.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se construye una celda de concentración con dos medias celdas de  $\text{Zn}(\text{s})$  y  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ . En la primera media celda  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.35 \text{ M}$ , y en la segunda media celda tiene  $[\text{Zn}^{2+}] = 3.75 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

(a) ¿Cuál de las medias celdas es el ánodo de la celda? (b) ¿Cuál es la fem de la celda?

**Respuestas:** (a) la segunda media celda; (b) 0.105 V

## FEM de celda y equilibrio químico

La ecuación de Nernst nos ayuda a entender por qué decae la fem de una celda voltaica a medida que ésta se descarga: conforme los reactivos se transforman en productos, el valor de  $Q$  aumenta y, por tanto, el valor de  $E$  disminuye hasta llegar finalmente a  $E = 0$ . Puesto que  $\Delta G = -nFE$  (Ecuación 20.11), se sigue que  $\Delta G = 0$  cuando  $E = 0$ . Recuerdese que un sistema está en equilibrio cuando  $\Delta G = 0$ .  $\infty$  (Sección 19.7) Así pues, cuando  $E = 0$  la reacción de la celda ha alcanzado el equilibrio y no se lleva a cabo una reacción neta en la celda voltaica.

En el equilibrio el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio:  $Q = K_{\text{eq}}$  en el equilibrio.  $\infty$  (Sección 15.5) Sustituyendo  $E = 0$  y  $Q = K_{\text{eq}}$  en la ecuación de Nernst (Ecuación 20.14) se obtiene

$$0 = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

A 298 K esta ecuación se simplifica a

$$0 = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log K_{eq} \quad (T = 298 \text{ K})$$

la que luego de reorganizar se transforma en

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0.0592} \quad (T = 298 \text{ K}) \quad [20.18]$$

De este modo se obtiene la constante de equilibrio de una reacción redox a partir del valor de la fem estándar de la reacción.



## Química y vida Latidos cardiacos y electrocardiografía

El corazón humano es una maravilla de eficiencia y confiabilidad. En un día ordinario el corazón de un adulto bombea más de 7000 L de sangre por todo el sistema circulatorio, por lo regular sin necesidad de más mantenimiento que una dieta y un estilo de vida sensatos. Generalmente pensamos en el corazón como en un dispositivo mecánico: un músculo que hace circular la sangre por medio de contracciones musculares a intervalos regulares. Sin embargo, hace más de dos siglos dos pioneros de la electricidad, Luigi Galvani (1729–1787) y Alessandro Volta (1745–1827), descubrieron que las contracciones del corazón están gobernadas por fenómenos eléctricos, al igual que los impulsos nerviosos de todo el organismo. Las pulsaciones de electricidad que hacen latir el corazón son resultado de una notable combinación de electroquímica y de las propiedades de las membranas semipermeables.  $\infty$  (Sección 13.5)

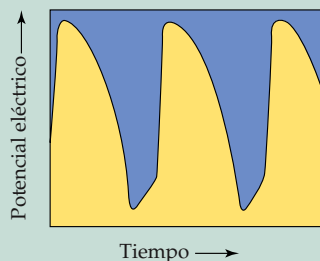
Las paredes celulares son membranas de permeabilidad variable con respecto al número de iones fisiológicamente importantes (especialmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ). Las concentraciones de estos iones son diferentes en los fluidos del interior de las células (el *fluido intracelular*, o FIC) y los externos a ellas (el *fluido extracelular*, o FEC). En las células del músculo cardíaco, por ejemplo, las concentraciones de  $\text{K}^+$  en el FIC y en el FEC son típicamente del orden de 135 milimolar (mM) y 4 mM, respectivamente. En el caso del  $\text{Na}^+$ , en cambio, la diferencia de concentración entre el FIC y el FEC es opuesta a la del  $\text{K}^+$ ; típicamente:  $[\text{Na}^+]_{\text{FIC}} = 10 \text{ mM}$  y  $[\text{Na}^+]_{\text{FEC}} = 145 \text{ mM}$ .

La membrana celular es inicialmente permeable a los iones  $\text{K}^+$ , pero lo es mucho menos a los  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . La diferencia de concentración de iones  $\text{K}^+$  entre el FIC y el FEC genera una celda de concentración: pese a que los mismos iones están presentes en ambos lados de la membrana, hay una diferencia de potencial entre los dos fluidos, la cual se puede calcular mediante la ecuación de Nernst con  $E^\circ = 0$ . A la temperatura fisiológica (37°C), el potencial en milivolt para desplazar  $\text{K}^+$  del FEC al FIC es

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{2.30RT}{nF} \log \frac{[\text{K}^+]_{\text{FIC}}}{[\text{K}^+]_{\text{FEC}}} \\ &= 0 - (61.5 \text{ mV}) \log \left( \frac{135 \text{ mM}}{4 \text{ mM}} \right) = -94 \text{ mV} \end{aligned}$$

En esencia, el interior de la célula y el FEC, en conjunto, actúan como una celda voltaica. El signo negativo del potencial indica que se requiere trabajo para llevar  $\text{K}^+$  al fluido intracelular.

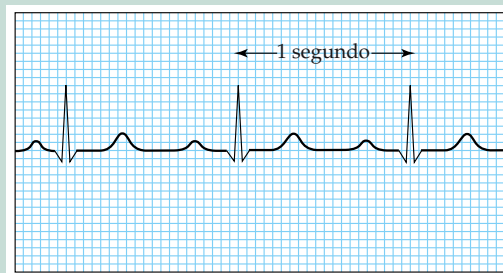
Los cambios en las concentraciones relativas de los iones en el FEC y el FIC originan cambios en la fem de la celda voltaica. Las células del corazón que gobiernan el ritmo de la contrac-



◀ **Figura 20.17** Fluctuación del potencial eléctrico debido a cambios de concentración de los iones de las células marcapaso del corazón.

ción cardiaca se llaman *células marcapaso*. Las membranas de las células regulan las concentraciones de iones en el FIC, lo que les permite cambiar de un modo sistemático. Los cambios de concentración originan cambios cíclicos de la fem, como se muestra en la figura 20.17 ▲. El ciclo de fem determina el ritmo con el que el corazón late. Si las células marcapaso funcionan incorrectamente debido a enfermedades o lesiones, se puede implantar quirúrgicamente un marcapaso artificial. Este dispositivo es una batería pequeña que genera las pulsaciones eléctricas necesarias para disparar las contracciones del corazón.

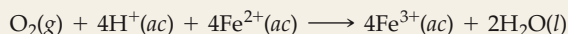
Hacia finales del siglo XIX los científicos descubrieron que los impulsos eléctricos que provocan la contracción del músculo cardíaco son lo suficientemente intensos para ser detectados en la superficie del cuerpo. Esta observación constituye la base de la *electrocardiografía*, que es la vigilancia no invasiva del corazón mediante un complejo conjunto de electrodos adheridos a la piel para medir los cambios de voltaje durante los latidos. En la figura 20.18 ▼ se muestra un electrocardiograma representativo. No obstante que la función principal del corazón es el bombeo *me-cánico* de sangre, es muy notable el hecho de que la forma más fácil de seguir sus movimientos es el uso de los impulsos *eléctricos* generados por diminutas celdas voltaicas.



▲ **Figura 20.18** Este electrocardiograma (ECG) impreso registra los sucesos eléctricos detectados por electrodos adheridos a la superficie del cuerpo. El eje horizontal es el tiempo, y el desplazamiento vertical es la fem.

**EJERCICIO TIPO 20.14**

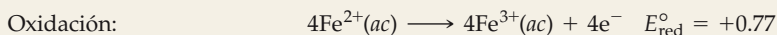
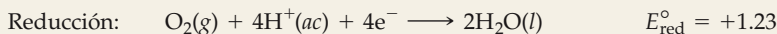
A partir de potenciales estándar de reducción del apéndice E, calcule la constante de equilibrio de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{O}_2$  en disolución ácida.

**Solución**

**Análisis:** Se da una ecuación redox y se pide calcular la constante de equilibrio  $K_{eq}$  a partir de potenciales estándar de reducción.

**Estrategia:** La  $K_{eq}$  se calcula a partir del  $E^\circ$  mediante la ecuación 20.18. Por tanto, es necesario determinar primero el  $E^\circ$  a partir de los valores de  $E^\circ_{\text{red}}$  de las medias reacciones.

**Resolución:** Las dos medias reacciones y sus potenciales estándar de reducción tomados del apéndice E son los siguientes:



Por tanto,

$$E^\circ = (1.23 \text{ V}) - (0.77 \text{ V}) = 0.46 \text{ V}, \quad \text{y} \quad n = 4$$

Aplicando la ecuación 20.18 se obtiene

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0.0592 \text{ V}} = \frac{4(0.46 \text{ V})}{0.0592 \text{ V}} = 31$$

$$K_{eq} = 1 \times 10^{31}$$

**Comentario:** La gran magnitud de  $K_{eq}$  indica que los iones  $\text{Fe}^{2+}$  son inestables en soluciones ácidas en presencia de  $\text{O}_2$  (a menos que esté presente un agente reductor idóneo).

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

A partir de potenciales estándar de reducción (Apéndice E), calcule la constante de equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  de la reacción



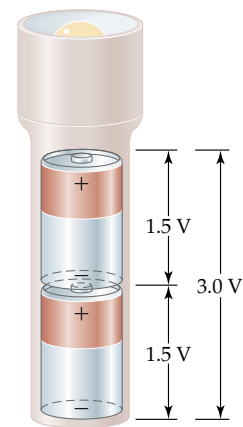
**Respuesta:**  $K_{eq} = 1.2 \times 10^{-10}$

## 20.7 Baterías

Una **batería** es una fuente de energía electroquímica portátil y autosuficiente, compuesta de una o más celdas voltaicas (Figura 20.19 ▼). Por ejemplo, las baterías ordinarias de 1.5 V que suministran energía a las linternas de mano y a muchos aparatos electrónicos del comercio son celdas voltaicas individuales. Se consiguen voltajes mayores empleando varias celdas voltaicas en una sola batería, como en el caso de las baterías para automóvil de 12 V. Cuando se conectan celdas en serie (con el cátodo de una acoplado al ánodo de otra), la batería produce un voltaje que es la suma de las fem de las celdas individuales. También se alcanzan fem más grandes con muchas baterías conectadas en serie (Figura 20.20 ►). Los electrodos de las baterías se marcan siguiendo la convención de la figura 20.6: el cátodo se identifica con un signo de más, y el ánodo, con un signo de menos.



▲ **Figura 20.19** Las baterías son celdas voltaicas que sirven como fuentes portátiles de electricidad. Las baterías varían notablemente en cuanto a tamaño y a la reacción electroquímica que se usa para generar electricidad.



▲ **Figura 20.20** Cuando las baterías se conectan en serie, como en casi todas las linternas de mano, la fem total es la suma de las fem individuales.

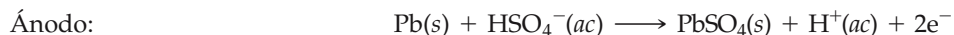
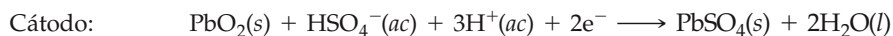
Aunque toda reacción redox espontánea puede servir como base de una celda voltaica, la fabricación de una batería comercial con características de rendimiento específicas puede requerir mucho ingenio. Las sustancias que se oxidan en el ánodo y las que son reducidas por el cátodo determinan la fem de la batería, y la vida útil de la batería depende de las cantidades de estas sustancias presentes en la batería. Por lo regular los compartimientos del ánodo y del cátodo están separados por una barrera análoga a la barrera porosa de la figura 20.6.

Las distintas aplicaciones demandan baterías con diferentes propiedades. La batería con la que se arranca un auto, por ejemplo, debe ser capaz de entregar una corriente eléctrica grande durante un periodo breve. La batería que alimenta un marcapaso cardiaco, por otra parte, debe ser muy pequeña y capaz de suministrar una corriente débil aunque constante durante un tiempo prolongado. Ciertas baterías son celdas *primarias*, lo cual significa que no es posible recargarlas. Las celdas *primarias* se deben desechar o reciclar cuando su fem ha bajado a cero. Una celda *secundaria* se puede recargar mediante una fuente de energía externa cuando su fem ha disminuido.

En esta sección examinaremos brevemente algunas baterías comunes. En lo que sigue, adviértase cómo los principios que hemos analizado hasta aquí en este capítulo nos ayudan a comprender estas importantes fuentes de energía eléctrica portátil.

### Batería de plomo y ácido

Una batería o acumulador de plomo y ácido de 12 V para automóvil se compone de seis celdas voltaicas en serie, cada una de las cuales produce 2 V. El cátodo de cada celda es de dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) empacado en una rejilla metálica. El ánodo de cada celda es de plomo. Ambos electrodos están inmersos en ácido sulfúrico. Las reacciones de electrodo que se llevan a cabo durante la descarga son las siguientes:



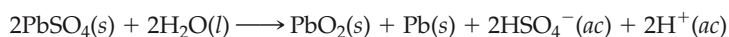
El potencial estándar de celda se obtiene a partir de los potenciales estándar de reducción en el apéndice E:

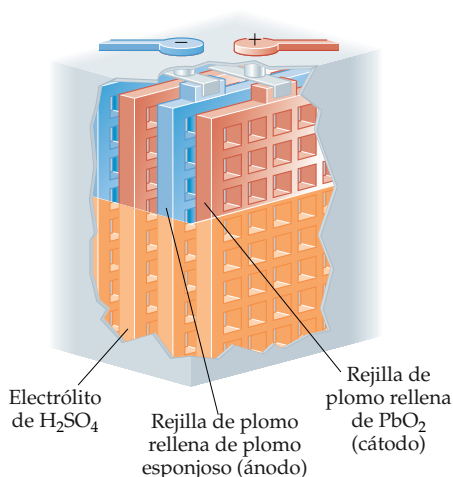
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) = (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}$$

Los reactivos Pb y  $\text{PbO}_2$  sirven como electrodos. Debido a que los reactivos son sólidos, no hay necesidad de separar la celda en compartimientos anódico y catódico; el Pb y el  $\text{PbO}_2$  no pueden tener contacto físico entre sí a menos que una placa de electrodo toque a otra. Para impedir que los electrodos se toquen se colocan separadores de madera o de fibra de vidrio entre ellos (Figura 20.21 ►).

El uso de una reacción cuyos reactivos y productos son sólidos tiene otra ventaja. Dado que los sólidos se excluyen del cociente de reacción,  $Q$ , las cantidades relativas de  $\text{Pb}(s)$ ,  $\text{PbO}_2(s)$  y  $\text{PbSO}_4(s)$  no influyen en la fem del acumulador de plomo, y esto contribuye a que la batería conserve una fem relativamente constante durante su descarga. La fem fluctúa en cierta medida con el uso porque la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  varía con el grado de descarga de las celdas. Como lo indica la ecuación 20.19, se consume  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante la descarga.

Una ventaja de la batería de plomo y ácido es que se puede recargar. Durante la recarga se utiliza una fuente externa de energía para invertir el sentido de la ecuación 20.19 y regenerar  $\text{Pb}(s)$  y  $\text{PbO}_2(s)$ .



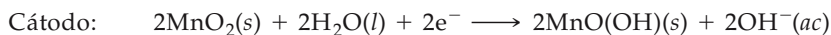


◀ **Figura 20.21** Esquema de un corte parcial de un acumulador de plomo y ácido de 12 V para automóvil. Cada par de electrodos anódico y catódico crea un potencial de aproximadamente 2 V. Se conectan en serie seis pares de electrodos para generar el voltaje de batería deseado.

En un automóvil, la energía necesaria para recargar la batería se obtiene de un generador impulsado por el motor. La recarga es posible porque el  $\text{PbSO}_4$  que se forma durante la descarga se adhiere a los electrodos. Cuando una fuente externa fuerza el paso de electrones de un electrodo a otro, el  $\text{PbSO}_4$  se convierte en  $\text{Pb}$  en un electrodo y en  $\text{PbO}_2$  en el otro.

### Batería alcalina

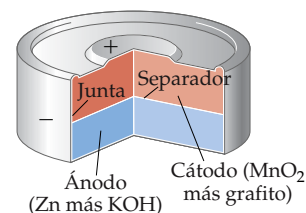
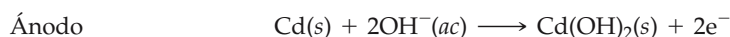
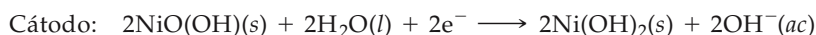
La batería primaria (no recargable) más común es la batería alcalina. Cada año se producen más de  $10^{10}$  baterías alcalinas. El ánodo de esta batería consiste en zinc metálico en polvo inmovilizado en un gel y en contacto con una disolución concentrada de  $\text{KOH}$  (de ahí el nombre de batería *alcalina*). El cátodo es una mezcla de  $\text{MnO}_2(\text{s})$  y grafito, separada del ánodo por una tela porosa. La batería está herméticamente encerrada en una lata de acero a fin de reducir el riesgo de fuga del  $\text{KOH}$  concentrado. La figura 20.22 ► muestra una vista esquemática de una batería alcalina. Las reacciones de celda son complejas, pero una representación aproximada de ellas es la siguiente:



La fem de una batería alcalina es de 1.55 V a temperatura ambiente. La batería alcalina ofrece un rendimiento muy superior al de las antiguas “pilas secas”, también basadas en  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Zn}$  como sustancias electroquímicamente activas.

### Baterías de níquel y cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio

El enorme crecimiento de los dispositivos electrónicos portátiles de gran demanda de energía, como los teléfonos celulares, las computadoras de bolsillo y las videograbadoras, ha incrementado la demanda de baterías ligeras y fáciles de recargar. Una de las baterías recargables más comunes es la batería de níquel y cadmio (nicad). Durante la descarga se oxida cadmio metálico en el ánodo de la batería, al mismo tiempo que se reduce oxihidróxido de níquel  $[\text{NiO}(\text{OH})(\text{s})]$  en el cátodo.



▲ **Figura 20.22** Vista de un corte de una batería alcalina en miniatura.

Al igual que en el acumulador de plomo y ácido, los productos de reacción sólidos se adhieren a los electrodos, y esto permite invertir las reacciones de electrodo durante la carga. Una celda individual de nicad tiene una fem de 1.30 V. Los paquetes de baterías de nicad contienen típicamente tres o más celdas en serie para producir las fem mayores que necesitan casi todos los dispositivos electrónicos.

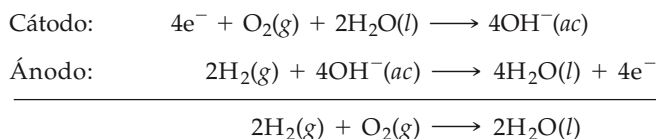
Las baterías de níquel y cadmio tienen inconvenientes. El cadmio es un metal pesado tóxico. Su uso incrementa el peso de las baterías y constituye un peligro ambiental: cada año se producen alrededor de 1500 millones de baterías de níquel y cadmio, las que tarde o temprano es necesario recuperar cuando pierden su capacidad para ser recargadas. Algunos de estos problemas se han mitigado con la invención de baterías de níquel e hidruro metálico (NiMH). La reacción catódica de las baterías NiMH es la misma que la de las baterías de níquel y cadmio, pero la reacción anódica es muy diferente. El ánodo consiste en una *aleación* metálica, como Zr-Ni<sub>2</sub>, que tiene la capacidad de absorber átomos de hidrógeno (estudiaremos las aleaciones en la Sección 23.6). Durante la oxidación en el ánodo los átomos de hidrógeno pierden electrones, y los iones H<sup>+</sup> resultantes reaccionan con iones OH<sup>-</sup> para formar H<sub>2</sub>O; este proceso se invierte durante la carga.

La batería recargable más reciente que ha sido utilizada extensamente en dispositivos electrónicos comerciales es la batería de ion litio (Li-ion). Por ser el litio un elemento muy ligero, las baterías de ion litio consiguen una mayor *densidad de energía* (cantidad de energía almacenada por unidad de masa) que las baterías a base de níquel. La tecnología de las baterías de ion litio es muy diferente a la de las otras baterías que hemos descrito, y se basa en la capacidad de los iones Li<sup>+</sup> para insertarse en ciertos sólidos estratificados y ser extraídos de ellos. Por ejemplo, es posible insertar reversiblemente iones Li<sup>+</sup> en capas de grafito (Figura 11.41). En la mayor parte de las celdas comerciales, un electrodo es de grafito o de algún otro material a base de carbono, y el otro es por lo regular de óxido de litio y cobalto (LiCoO<sub>2</sub>). Durante la carga, los iones cobalto se oxidan y los iones Li<sup>+</sup> migran al interior del grafito. Durante la descarga los iones Li<sup>+</sup> emigran espontáneamente del ánodo de grafito al cátodo, lo cual crea un flujo de corriente a lo largo del circuito externo.

### Celdas de combustible

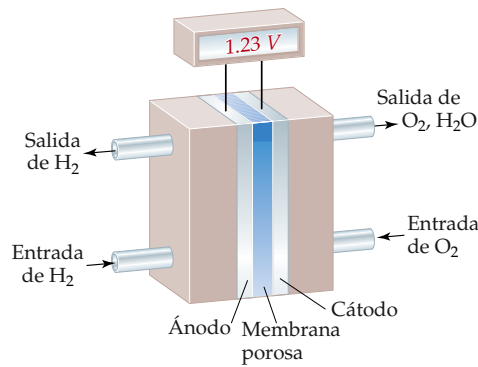
La energía térmica que se libera al quemar combustibles se puede transformar en energía eléctrica. El calor puede convertir agua en vapor, el cual impulsa una turbina que, a su vez, mueve el generador. Típicamente, sólo 40% de la energía de la combustión, como máximo, se convierte en electricidad; el resto se pierde en forma de calor. La producción directa de electricidad a partir de combustibles en una celda voltaica podría, en principio, alcanzar una tasa de conversión más alta de la energía química de la reacción. Las celdas voltaicas que llevan a cabo esta conversión a partir de combustibles convencionales, como H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, se llaman **celdas de combustible**. En términos estrictos, las celdas de combustible *no* son baterías porque no son sistemas autosuficientes.

El sistema de celda de combustible más prometedor se basa en la reacción de H<sub>2</sub>(g) con O<sub>2</sub>(g) para formar H<sub>2</sub>O(l) como único producto. Estas celdas generan electricidad con una eficiencia dos veces mayor que la del mejor motor de combustión interna. En condiciones básicas las reacciones de electrodo de la celda de combustible de hidrógeno son



La fem estándar de una celda de combustible de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> es de +1.23 V, valor que refleja la gran fuerza motriz de la reacción del H<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> para formar H<sub>2</sub>O.

Hasta hace poco tiempo las celdas de combustible no eran prácticas porque se necesitaban altas temperaturas de operación para que la reacción de celda se llevara a cabo con una rapidez apreciable. Ciertas membranas semipermeables y catali-



◀ **Figura 20.23** Celda de combustible de  $\text{H}_2\text{-O}_2$  de baja temperatura. La membrana porosa permite a los iones  $\text{H}^+$  generados por la oxidación de  $\text{H}_2$  en el ánodo emigrar al cátodo, donde se forma  $\text{H}_2\text{O}$ .

zadores de reciente invención permiten que las celdas de combustible de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  trabajen a temperaturas abajo de  $100^\circ\text{C}$ . En la figura 20.23 ▲ se muestra un esquema de una celda de combustible de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  de baja temperatura. Esta tecnología es la base de los vehículos no contaminantes que funcionan con celdas de combustible, como los que se examinan en el recuadro de “La química en acción” de la sección 1.4. Actualmente se llevan a cabo numerosas investigaciones para mejorar las celdas de combustible, y se destinan muchos esfuerzos al perfeccionamiento de celdas de combustible que emplean combustibles convencionales como hidrocarburos y alcoholes, los cuales no presentan tantas dificultades de manejo y distribución como el hidrógeno gaseoso.

## 20.8 Corrosión

Las baterías son ejemplos de cómo se utilizan productivamente las reacciones redox espontáneas. En esta sección examinaremos las reacciones redox indeseables que originan la **corrosión** de metales. Las reacciones de corrosión son reacciones redox espontáneas en las que un metal es atacado por alguna sustancia del ambiente y convertido en un compuesto no deseado.

Con respecto a casi todos los metales, la oxidación es un proceso termodinámicamente favorable en el aire a temperatura ambiente. Si no se inhibe de alguna forma, el proceso de oxidación puede ser muy destructivo. En muchos casos, sin embargo, la oxidación forma una capa aisladora de óxido protector que impide al metal subyacente continuar reaccionando. Sobre la base del potencial estándar de reducción del  $\text{Al}^{3+}$ , por ejemplo, sería de esperar que el aluminio metálico se oxidase con gran facilidad. Sin embargo, las numerosas latas de aluminio para bebidas gaseosas y cerveza que ensucian el ambiente son prueba fehaciente de que el aluminio sufre una corrosión química muy lenta. La excepcional estabilidad de este metal activo en el aire se debe a la formación de una fina capa protectora de óxido (una forma hidratada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la superficie del metal. La capa de óxido es impermeable al  $\text{O}_2$  y al  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo cual protege el metal subyacente contra la corrosión ulterior. El magnesio metálico goza de una protección semejante. Ciertas aleaciones metálicas, como el acero inoxidable, forman de modo parecido capas protectoras de óxido impermeable.

### Corrosión del hierro

El enmohecimiento del hierro (Figura 20.24 ►) es un conocido proceso de corrosión que tiene importantes repercusiones económicas. Se estima que hasta 20% del hierro que se produce anualmente en Estados Unidos se utiliza para reponer objetos de hierro que se desechan debido al daño que les ha causado la herrumbre.

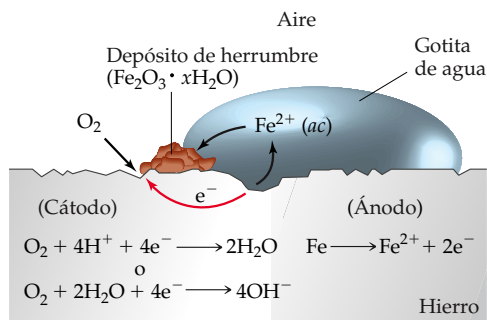
El enmohecimiento del hierro requiere oxígeno y agua. Otros factores —como el pH de la disolución, la presencia de sales, el contacto con metales más difíciles de oxidar que el hierro, y el esfuerzo soportado por el metal— aceleran la oxidación.



▲ **Figura 20.24** Corrosión del hierro en un astillero. La corrosión del hierro es un proceso electroquímico de gran importancia económica. El costo anual de la corrosión metálica en Estados Unidos se estima en 70,000 millones de dólares.

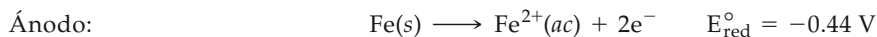
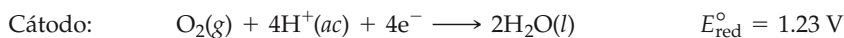


► **Figura 20.25** Corrosión del hierro en contacto con agua.



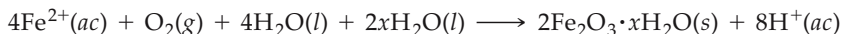
La corrosión del hierro es de naturaleza electroquímica. Además de que en el proceso de corrosión hay oxidación y reducción, el metal mismo conduce electricidad. De este modo, los electrones se desplazan a través del metal desde una región donde hay oxidación hasta otra donde hay reducción, como en las celdas voltaicas.

Debido a que el potencial estándar de reducción de  $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$  es menos positivo que el de la reducción de  $\text{O}_2$ , el  $\text{O}_2(\text{g})$  oxida el  $\text{Fe}(\text{s})$ .



Una parte del hierro sirve como ánodo en el que se lleva a cabo la oxidación de  $\text{Fe}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Los electrones producidos emigran a través del metal a otra parte de la superficie que actúa como cátodo, donde se reduce el  $\text{O}_2$ . La reducción de  $\text{O}_2$  requiere  $\text{H}^+$ ; en consecuencia, una disminución de la concentración de  $\text{H}^+$  (un aumento del pH) hace menos favorable la reducción de  $\text{O}_2$ . El hierro en contacto con una disolución cuyo pH es de más de 9 no se corroe.

El  $\text{Fe}^{2+}$  que se forma en el ánodo termina por oxidarse nuevamente a  $\text{Fe}^{3+}$ , que forma el óxido de hierro(III) hidratado que se conoce como herrumbre.\*



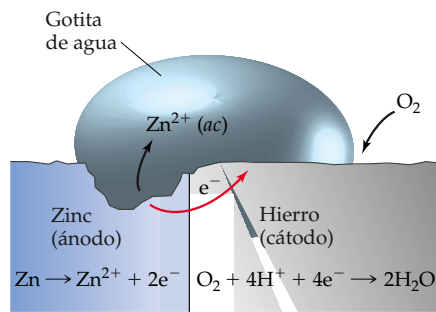
En virtud de que el cátodo es por lo general el área con más provisión de  $\text{O}_2$ , es ahí donde se suele depositar la herrumbre. Si se examina detenidamente una pala después de haber estado expuesta al aire húmedo, con lodo adherido a la hoja, se verá que el metal se ha picado debajo del lodo, pero la herrumbre se ha formado en otros puntos, donde el  $\text{O}_2$  es más abundante. En la figura 20.25 ▲ se resume el proceso de corrosión.

La corrosión más intensa provocada por la presencia de sales es evidente, por lo regular, en los autos de las zonas donde se vierte abundante sal en los caminos durante el invierno. Como el puente salino de una celda voltaica, los iones de la sal suministran el electrólito necesario para completar el circuito eléctrico.

### Cómo prevenir la corrosión del hierro

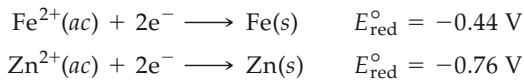
El hierro se suele recubrir con una capa de pintura o de algún otro metal, como estaño o zinc, para proteger su superficie contra la corrosión. Cubrir la superficie con pintura o estaño es simplemente un medio para impedir que el oxígeno y el agua alcancen la superficie del hierro. Si el revestimiento se rompe y el hierro queda expuesto al oxígeno y al agua, se iniciará la corrosión.

\* Con frecuencia, los compuestos metálicos que se obtienen de una disolución acuosa contienen agua asociada a ellos. Por ejemplo, el sulfato de cobre(II) cristaliza de agua con 5 mol de agua por mol de  $\text{CuSO}_4$ . Esta fórmula se representa como  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Estos compuestos se conocen como hidratos. ∞ (Sección 13.1) La herrumbre es un hidrato de óxido de hierro(III) con una cantidad variable de agua de hidratación. Este contenido variable de agua se representa escribiendo la fórmula como  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



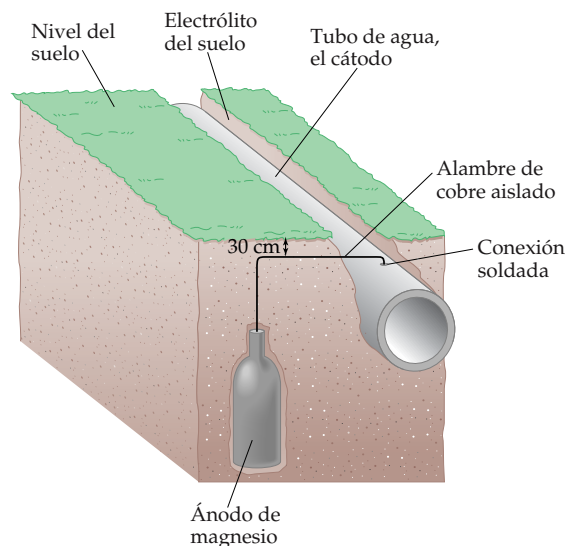
◀ **Figura 20.26** Protección catódica del hierro en contacto con zinc.

El *hierro galvanizado*, que es hierro recubierto de una capa fina de zinc, emplea los principios de la electroquímica para proteger el hierro contra la corrosión aun después de que el revestimiento de la superficie se ha roto. Los potenciales estándar de reducción del hierro y del zinc son



Debido a que el valor de  $E_{red}^{\circ}$  de la reducción de  $Fe^{2+}$  es menos negativo (más positivo) que el de la reducción de  $Zn^{2+}$ , es más fácil reducir el  $Zn^{2+}$  que el  $Fe^{2+}$ . A la inversa, es más fácil oxidar el  $Zn(s)$  que el  $Fe(s)$ . En consecuencia, aunque el revestimiento de zinc se rompa y el hierro galvanizado quede expuesto al oxígeno y al agua, el zinc, que se oxida con más facilidad, sirve de ánodo y se corroe en lugar del hierro. El hierro actúa como el cátodo donde se reduce el  $O_2$ , como se muestra en la figura 20.26 ▲.

Proteger un metal contra la corrosión convirtiéndolo en el cátodo de una celda electroquímica es una técnica que se conoce como **protección catódica**. El metal que se oxida y protege así el cátodo se llama *ánodo de sacrificio*. Se suele proteger las tuberías subterráneas contra la corrosión convirtiendo la tubería en el cátodo de una celda voltaica. Se entierran trozos de un metal activo, como magnesio, a lo largo de la tubería y conectados a ella mediante un alambre, como se muestra en la figura 20.27 ▼. En el suelo húmedo, donde puede haber corrosión, el metal activo sirve de ánodo y el tubo recibe protección catódica.



◀ **Figura 20.27** Protección catódica de un tubo de hierro para agua. El ánodo de magnesio está rodeado de una mezcla de yeso, sulfato de sodio y arcilla para favorecer la conductividad de iones. El tubo es, en efecto, el cátodo de una celda voltaica.

**EJERCICIO TIPO 20.15**

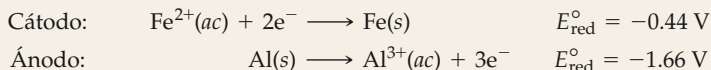
Prediga la naturaleza de la corrosión que tendría lugar si se clavase un canalón de hierro a una casa con clavos de aluminio.

**Solución**

**Análisis:** Se pide describir cómo se lleva a cabo la corrosión cuando Fe está en contacto con Al.

**Estrategia:** Se forma una celda voltaica en el punto de contacto de los dos metales. El metal que se oxida con más facilidad servirá de ánodo y, por consiguiente, sufrirá corrosión. El otro metal fungirá como cátodo. Para determinar cuál de los metales se oxida más fácilmente, es necesario comparar sus potenciales estándar de reducción (Tabla 20.1 o Apéndice E).

**Resolución:** Los potenciales estándar de reducción del Fe y del Al son los siguientes:



El Fe será el cátodo porque su valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  es menos negativo que el del Al. (Es decir, el  $\text{Fe}^{2+}$  se reduce con más facilidad que el  $\text{Al}^{3+}$ , por lo que es más difícil oxidar el Fe que el Al.) Por tanto, el canalón de hierro quedará protegido contra la corrosión en los alrededores del clavo de aluminio porque el hierro sirve de cátodo durante la corrosión electroquímica. Sin embargo, el clavo se corroerá, ¡y al paso del tiempo el canalón caerá al suelo!

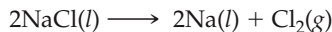
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Con base en los potenciales estándar de reducción de la tabla 20.1, ¿cuáles de los metales siguientes darían protección catódica al hierro: Al, Cu, Ni, Zn?

**Respuesta:** Al, Zn

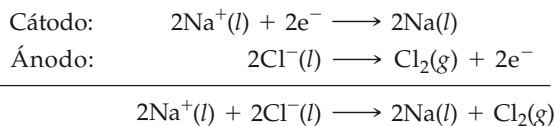
## 20.9 Electrólisis

Las celdas voltaicas se fundan en reacciones espontáneas de oxidación-reducción. A la inversa, es posible usar energía eléctrica para conseguir que se lleven a cabo reacciones redox no espontáneas. Por ejemplo, se puede usar electricidad para descomponer cloruro de sodio fundido en los elementos que lo componen:

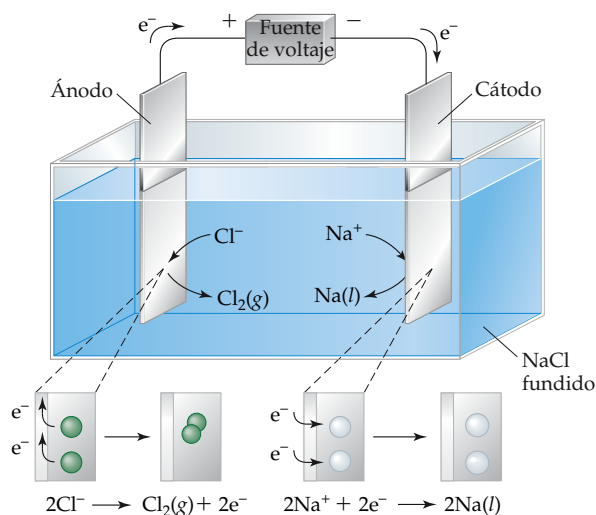


Los procesos de este tipo, que son impulsados por una fuente externa de energía eléctrica, se llaman **reacciones de electrólisis** y se llevan a cabo en **celdas electrolíticas**.

Una celda electrolítica consiste en dos electrodos inmersos en una sal fundida o en una disolución. Una batería, o alguna otra fuente de corriente eléctrica directa, actúa como bomba de electrones que empuja los electrones hacia un electrodo y los toma del otro. Al igual que en las celdas voltaicas, el electrodo en el que se lleva a cabo la reducción es el cátodo, y aquél en el que se efectúa la oxidación es el ánodo. En la electrólisis de NaCl fundido (Figura 20.28 ►), los iones  $\text{Na}^{+}$  recogen electrones y se reducen a Na en el cátodo. A medida que se agotan los iones  $\text{Na}^{+}$  cerca del cátodo, otros iones  $\text{Na}^{+}$  se aproximan para tomar su lugar. De forma análoga, hay un movimiento neto de iones  $\text{Cl}^{-}$  hacia el ánodo, donde se oxidan. Las reacciones de electrodo de la electrólisis de NaCl fundido se resumen como sigue:



Obsérvese de qué modo está conectada la fuente de voltaje a los electrodos en la figura 20.28. En una celda voltaica (o en cualquier otra fuente de corriente directa), los electrones se desplazan desde el borne negativo (Figura 20.6). De este modo, el electrodo de la celda electrolítica que está conectado al borne negativo de la fuente de voltaje es el cátodo de la celda; recibe electrones que se emplean para reducir una sustancia. Los electrones que son extraídos durante el proceso de oxidación en el ánodo viajan hacia el borne positivo de la fuente de voltaje, con lo cual se completa el circuito de la celda.



◀ **Figura 20.28** Electrólisis de cloruro de sodio fundido. Los iones  $\text{Cl}^-$  se oxidan a  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en el ánodo, y los iones  $\text{Na}^+$  se reducen a  $\text{Na}(\text{l})$  en el cátodo.

La electrólisis de sales fundidas es un importante proceso industrial para la producción de metales activos como sodio y aluminio. Habrá más que decir acerca de ellos en el capítulo 23, cuando se explique cómo se refinan las menas para obtener metales.

### Electrólisis de disoluciones acuosas

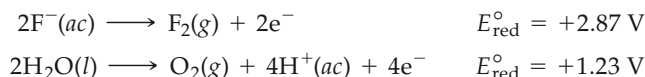
Debido a que las sustancias iónicas tienen puntos de fusión altos, la electrólisis de sales fundidas requiere temperaturas elevadas. ∞ (Sección 11.8) ¿Se obtienen los mismos productos si se electróliza una disolución acuosa de una sal en vez de la sal fundida? La presencia de agua complica la electrólisis de una disolución acuosa, porque es preciso considerar si el agua se oxida (para formar  $\text{O}_2$ ) o se reduce (para formar  $\text{H}_2$ ) en vez de los iones de la sal.

Supóngase una disolución acuosa de  $\text{NaF}$  en una celda electrolítica. Los posibles reactivos de la celda son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Tanto el  $\text{Na}^+$  como el  $\text{H}_2\text{O}$  se pueden reducir, mas no el  $\text{F}^-$  porque el ion fluoruro no puede ganar más electrones. Por tanto, las reacciones posibles en el cátodo son

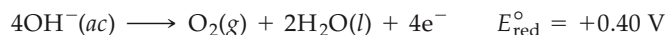


Recuérdese que, cuanto más positivo (o menos negativo) es el valor de  $E_{\text{red}}^\circ$ , tanto más favorable es la reducción. ∞ (Sección 20.4) Por consiguiente, la reducción de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$  es mucho más favorable que la reducción de  $\text{Na}^+$  a  $\text{Na}$ . Se produce hidrógeno gaseoso en el cátodo.

En el ánodo se debe oxidar el  $\text{F}^-$  o el  $\text{H}_2\text{O}$ , porque el  $\text{Na}^+$  no puede perder más electrones.



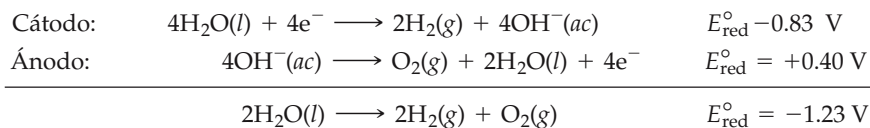
Puesto que la oxidación es la inversa de la reducción, cuanto más negativo (o menos positivo) es el valor de  $E_{\text{red}}^\circ$ , tanto más favorable es la oxidación. Por tanto, es mucho más fácil oxidar  $\text{H}_2\text{O}$  que  $\text{F}^-$ . De hecho, es aún más fácil oxidar el  $\text{OH}^-(\text{ac})$  que se produce en el cátodo.



Ejercicios con el CD-ROM  
Electrólisis de agua  
(Electrolysis of Water)

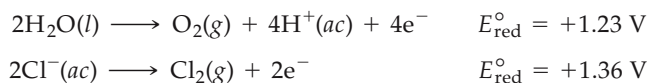
Ya sea que se oxide  $\text{H}_2\text{O}$  u  $\text{OH}^-$ , se produce  $\text{O}_2(\text{g})$  en el ánodo con preferencia a  $\text{F}_2(\text{g})$ . Así pues, el resultado de la electrólisis de  $\text{NaF}(\text{ac})$  es sólo la reducción y oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{NaF}(\text{ac})$  sirve únicamente como un electrólito que hace posible conducir electricidad a través de la celda electrolítica.

La ecuación 20.8 permite calcular la fem mínima que se requiere para la electrólisis precedente.

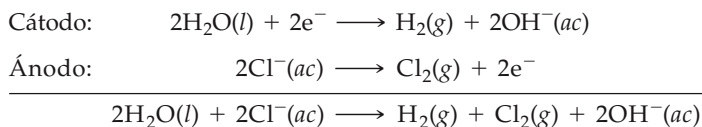


Adviértase que  $E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{ánodo})$  es negativo; por tanto, el proceso no es espontáneo y es necesario impulsarlo mediante una fuente externa de energía.

La electrólisis de  $\text{NaCl}(\text{ac})$  da un resultado en cierto modo inesperado. En el cátodo el  $\text{H}_2\text{O}$  se reduce a  $\text{H}_2$  como en el caso del  $\text{NaF}(\text{ac})$ . Las reacciones posibles en el ánodo son la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  o la de  $\text{Cl}^-(\text{ac})$ .



Con base en los valores de  $E_{\text{red}}^\circ$ , es de esperar que se oxide el  $\text{H}_2\text{O}$  con preferencia al  $\text{Cl}^-$ . Sin embargo, los experimentos muestran que por lo regular se oxida el  $\text{Cl}^-$  en vez del  $\text{H}_2\text{O}$ . Este resultado contrario a la intuición se da debido a la cinética del proceso de electrodo: en esencia, pese a que la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$  es *termodinámicamente* favorable, la energía de activación para la oxidación de  $\text{Cl}^-$  es menor y, por tanto, esta última reacción es *cinéticamente* favorable.  $\infty$  (Sección 14.5) Las reacciones de celda que se observan en la electrólisis de  $\text{NaCl}(\text{ac})$  se resumen como sigue:



Este proceso electrolítico tiene aplicación industrial porque los productos  $\text{—H}_2, \text{Cl}_2$  y  $\text{NaOH—}$  son sustancias comerciales importantes.

#### EJERCICIO TIPO 20.16

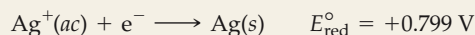
La electrólisis de  $\text{AgF}(\text{ac})$  en disolución ácida origina la formación de plata metálica y oxígeno gaseoso. (a) Escriba la media reacción que se lleva a cabo en cada electrodo. (b) Calcule la fem externa mínima necesaria para este proceso en condiciones estándar.

#### Solución

**Análisis:** Se indica que la electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{AgF}$  produce  $\text{Ag}$  y  $\text{O}_2$ , y se pide escribir las medias reacciones y calcular la fem mínima que se requiere para llevar a cabo el proceso.

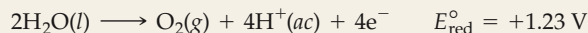
**Estrategia:** Cuando se electroliza una disolución acuosa de un compuesto iónico, los reactivos posibles son  $\text{H}_2\text{O}$  y los iones del soluto (en este caso  $\text{Ag}^+$  y  $\text{F}^-$ ). Dado que los productos son  $\text{Ag}$  y  $\text{O}_2$ , los reactivos deben ser  $\text{Ag}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Al escribir las medias reacciones de estos procesos se pone de manifiesto cuál es la oxidación y cuál es la reducción y, por tanto, cuál se lleva a cabo en el ánodo y cuál en el cátodo. La fem mínima se encuentra calculando el potencial estándar de celda mediante la ecuación 20.8.

**Resolución:** (a) El cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reducción. Dado que el  $\text{Ag}^+(\text{ac})$  se reduce a  $\text{Ag}(\text{s})$ , la media reacción es la siguiente:



El potencial estándar de reducción de la reducción de  $\text{Ag}^+$  es más positivo que el de la reducción ya sea de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $\text{H}_2(\text{g})$  ( $E_{\text{red}}^\circ = -0.83 \text{ V}$ ) o de  $\text{H}^+(\text{ac})$  a  $\text{H}_2(\text{g})$  ( $E_{\text{red}}^\circ = 0.0 \text{ V}$ ). Cuanto más positivo es el valor de  $E_{\text{red}}^\circ$ , tanto más favorable es la reducción. Por tanto, el  $\text{Ag}^+$  es la especie cuya reducción es más favorable en la disolución.

Las medias reacciones anódicas posibles son la oxidación de  $F^-$  a  $F_2$  o la oxidación de  $H_2O$  a  $O_2$ . (Debido a que la disolución es ácida, es de esperar que la concentración de  $OH^-$  sea pequeña, por lo cual no se considera en este caso la oxidación de  $OH^-$ .) El problema indica que se produce  $O_2(g)$ ; por tanto, la reacción en el ánodo es



Como ya señalamos al comentar la electrólisis de  $NaF(ac)$ , la oxidación de  $H_2O$  es más favorable que la oxidación de  $F^-$ .

(b) La fem estándar de celda es

$$E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{ánodo}) = (+0.799 \text{ V}) - (+1.23 \text{ V}) = -0.43 \text{ V}$$

Dado que la fem de celda es negativa, es necesario suministrar una fem externa de al menos  $+0.43 \text{ V}$  para conseguir que se lleve a cabo la reacción de electrólisis.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La electrólisis de  $CuCl_2(ac)$  produce  $Cu(s)$  y  $Cl_2(g)$ . ¿Cuál es la fem externa mínima necesaria para impulsar esta electrólisis en condiciones estándar?

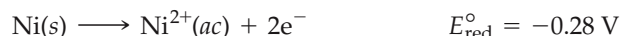
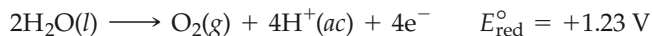
**Respuesta:**  $+1.02 \text{ V}$

## Electrólisis con electrodos activos

Hasta este punto de nuestro estudio de la electrólisis hemos encontrado sólo electrodos *inertes*, esto es, que no sufren reacción sino que sólo sirven como la superficie donde se llevan a cabo la oxidación y la reducción. Sin embargo, varias aplicaciones prácticas de la electroquímica se basan en electrodos *activos*, es decir, en electrodos que participan en el proceso de electrólisis. La *galvanoplastia*, por ejemplo, se vale de la electrólisis para depositar una fina capa de un metal sobre otro metal a fin de embellecerlo o impartirle resistencia a la corrosión (Figura 20.29 ▼). Ilustraremos los principios de la electrólisis con electrodos activos describiendo cómo se deposita electrolíticamente níquel sobre una pieza de acero.

La figura 20.30 ► ilustra la celda electrolítica de nuestro experimento de galvanoplastia. El ánodo de la celda es una tira de níquel metálico y el cátodo es la pieza de acero que se va a someter a galvanoplastia. Los electrodos están inmersos en una disolución de  $NiSO_4(ac)$ . ¿Qué sucede en los electrodos cuando se conecta la fuente externa de voltaje? Hay reducción en el cátodo. El potencial estándar de reducción del  $Ni^{2+}$  ( $E_{\text{red}}^\circ = -0.28 \text{ V}$ ) es menos negativo que el del  $H_2O$  ( $E_{\text{red}}^\circ = -0.83$ ), por lo que el  $Ni^{2+}$  se reducirá preferentemente en el cátodo.

En el ánodo es preciso considerar cuáles sustancias se pueden oxidar. De la disolución de  $NiSO_4(ac)$ , sólo el disolvente  $H_2O$  se oxida con facilidad porque ni el  $Na^+$  ni el  $SO_4^{2-}$  se pueden oxidar (los elementos de ambos ya están en su máximo estado de oxidación posible). En cambio, los átomos de  $Ni$  del ánodo pueden sufrir oxidación. Así pues, los dos procesos posibles son:



(a)

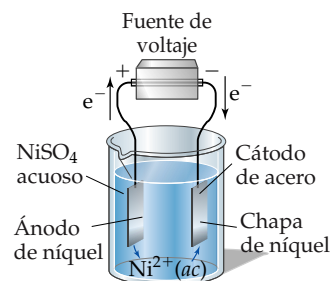


(b)

▲ **Figura 20.29** Galvanoplastia de artículos de plata. (a) Los objetos de plata se retiran del baño de galvanoplastia. (b) El producto final ya pulido.

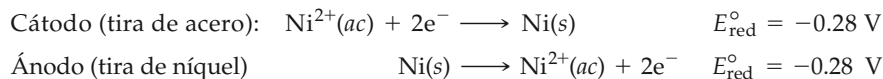


Ejercicios con el CD-ROM  
Galvanoplastia  
(Electroplating)



▲ **Figura 20.30** Celda electrolítica con un electrodo metálico activo. El níquel del ánodo se disuelve para formar  $Ni^{2+}(ac)$ . En el cátodo, el  $Ni^{2+}(ac)$  se reduce y forma una "chapa" de níquel sobre el cátodo.

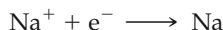
Puesto que se trata de una oxidación, se favorece la media reacción con el valor más negativo de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ . Por consiguiente, es de esperar que se oxide el Ni(s) en el ánodo. Las reacciones de electrodo se resumen como sigue:



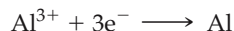
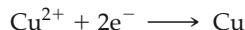
Si se contempla la reacción global, parece como si nada hubiese ocurrido. Sin embargo, durante la electrólisis se transfieren átomos de Ni del ánodo de Ni al cátodo de acero, con lo cual se recubre el electrodo de acero con una capa fina de átomos de níquel. La fem estándar de la reacción global es  $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo}) = 0 \text{ V}$ . Basta una fem pequeña para dar el "empujón" necesario para transferir los átomos de níquel de un electrodo al otro. En el capítulo 23 exploraremos detenidamente la utilidad de la electrólisis con electrodos activos como medio para purificar metales en bruto.

### Aspectos cuantitativos de la electrólisis

La estequiometría de una media reacción muestra cuántos electrones se necesitan para completar un proceso electrolítico. Por ejemplo, la reducción de  $\text{Na}^{+}$  a Na es un proceso de un electrón:



Así, por ejemplo, con 1 mol de electrones se deposita 1 mol de Na metálico, con 2 mol de electrones se depositan 2 mol de Na metálico, y así sucesivamente. De forma análoga, se necesitan 2 mol de electrones para producir 1 mol de cobre a partir de  $\text{Cu}^{2+}$ , y 3 mol de electrones para producir 1 mol de aluminio a partir de  $\text{Al}^{3+}$ .



En toda media reacción, la cantidad de sustancia que se reduce o se oxida en una celda electrolítica es proporcional al número de electrones que se introducen en la celda.


La cantidad de carga que pasa por un circuito eléctrico, como el de una celda electrolítica, se mide por lo general en *coulomb*. Como se indicó en la sección 20.5, la carga de 1 mol de electrones es de 96 500 C (1 faraday).

$$1 F = 96\,500 \text{ C/mol e}^{-}$$

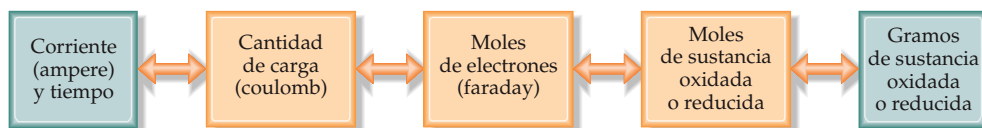
Un coulomb es la cantidad de carga que pasa por un punto de un circuito en 1 s cuando la corriente es de 1 ampere (A).<sup>\*</sup> Por tanto, el número de coulomb que pasa por una celda se obtiene multiplicando el amperaje por el tiempo transcurrido en segundos.

$$\text{Coulombs} = \text{ampere} \times \text{segundos} \quad [20.20]$$

La figura 20.31 ▼ muestra la relación entre las cantidades de sustancias producidas o consumidas en la electrólisis y la cantidad de carga eléctrica que se utiliza. Estas mismas relaciones son aplicables a las celdas voltaicas.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Electrólisis  
(Electrolysis)

<sup>\*</sup> A la inversa, la corriente es la rapidez de flujo de electricidad. Un ampere (que se suele escribir simplemente como un amp) es la corriente asociada con el flujo de 1 C por cierto punto cada segundo.



▲ **Figura 20.31** Pasos para relacionar la cantidad de carga eléctrica utilizada en la electrólisis con las cantidades de sustancias que se oxidan o reducen.

**EJERCICIO TIPO 20.17**

Calcule cuántos gramos de aluminio produce en 1.00 hora (h) la electrólisis de  $\text{AlCl}_3$  fundido si la corriente eléctrica es de 10.0 A.

**Solución**

**Análisis:** Se indica que se electróliza  $\text{AlCl}_3$  para producir Al y se pide calcular el número de gramos de Al que se producen en 1.00 h con 10.0 A.

**Estrategia:** La figura 20.31 muestra el camino para resolver el problema. Primero, el producto del amperaje por el tiempo en segundos da el número de coulomb de carga eléctrica que se utilizan (Ecuación 20.20). Segundo, los coulomb se convierten a faraday ( $1 F = 96\,500 \text{ C/mol e}^-$ ); esto nos dice cuántos moles de electrones se suministran. Tercero, la reducción de 1 mol de  $\text{Al}^{3+}$  a Al requiere 3 mol de electrones. Por tanto, el número de moles de electrones permite calcular el número de moles de Al metálico que se producen. Por último, se convierten los moles de Al a gramos.

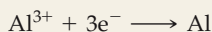
**Resolución:** Primero se calculan los coulomb de carga eléctrica que se introducen en la celda electrolítica:

$$\begin{aligned} \text{Coulomb} &= \text{ampere} \times \text{segundos} \\ &= (10.0 \text{ A})(1.00 \text{ h}) \left( \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right) \left( \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A}\cdot\text{s}} \right) = 3.60 \times 10^4 \text{ C} \end{aligned}$$

Segundo, se calcula el número de moles de electrones (el número de faraday de carga eléctrica) que se introducen en la celda:

$$\text{Moles de } e^- = (3.60 \times 10^4 \text{ C}) \left( \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \right) = 0.373 \text{ mol } e^-$$

Tercero, se relaciona el número de moles de electrones con el de moles de aluminio que se forman, con base en la media reacción de reducción del  $\text{Al}^{3+}$ :



Por tanto, se necesitan 3 mol de electrones (3 F de carga eléctrica) para formar 1 mol de Al:

$$\text{Moles de Al} = (0.373 \text{ mol } e^-) \left( \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \right) = 0.124 \text{ mol Al}$$

Por último, se convierten los moles a gramos:

$$\text{Gramos de Al} = (0.124 \text{ mol Al}) \left( \frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) = 3.36 \text{ g Al}$$

Dado que en cada paso se multiplica por un nuevo factor, se pueden combinar los pasos en una sola serie de factores:

$$\text{Gramos de Al} = (3.60 \times 10^4 \text{ C}) \left( \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 \text{ C}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \right) \left( \frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) = 3.36 \text{ g Al}$$

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

(a) La media reacción de formación de magnesio metálico por electrólisis de  $\text{MgCl}_2$  fundido es  $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$ . Calcule la masa de magnesio que se forma por el paso de una corriente de 60.0 A durante un periodo de  $4.00 \times 10^3 \text{ s}$ . (b) ¿Cuántos segundos se necesitarían para producir 50.0 g de Mg a partir de  $\text{MgCl}_2$  si la corriente es de 100.0 A?

**Respuestas:** (a) 30.2 g de Mg; (b)  $3.97 \times 10^3 \text{ s}$

**Trabajo eléctrico**

Hemos visto que un valor positivo de  $E$  se asocia con un valor negativo del cambio de energía libre y, por tanto, con un proceso espontáneo. Sabemos además que, en todo proceso espontáneo,  $\Delta G$  es una medida del máximo trabajo útil,  $w_{\text{máx}}$ , que se puede obtener del proceso:  $\Delta G = w_{\text{máx}}$ .  $\infty$  (Sección 19.5) Puesto que  $\Delta G = -nFE$ , el máximo trabajo eléctrico útil que es posible obtener de una celda voltaica es

$$w_{\text{máx}} = -nFE \quad [20.21]$$

La fem de celda,  $E$ , es un número positivo en el caso de las celdas voltaicas; en ellas, por tanto,  $w_{\text{máx}}$  es un número negativo. El trabajo realizado *por* un sistema *sobre* su entorno se indica asignando un número negativo a  $w$ .  $\infty$  (Sección 5.2) Por consiguiente, el valor negativo de  $w_{\text{máx}}$  significa que una celda voltaica realiza trabajo sobre su entorno.

En una celda electrolítica se emplea una fuente externa de energía para lograr que se lleve a cabo un proceso electroquímico no espontáneo. En este caso, el  $\Delta G$  es positivo y el  $E_{\text{celda}}$  es negativo. Para forzar el proceso es necesario aplicar un potencial



externo,  $E_{\text{ext}}$  cuya magnitud debe ser mayor que la de  $E_{\text{celda}}$ :  $E_{\text{ext}} > -E_{\text{celda}}$ . Por ejemplo, si en un proceso no espontáneo  $E_{\text{celda}} = -0.9 \text{ V}$ , entonces el potencial externo  $E_{\text{ext}}$  debe ser mayor que  $0.9 \text{ V}$  para que el proceso se efectúe.

Cuando se aplica un potencial externo,  $E_{\text{ext}}$  a una celda, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. La cantidad de trabajo realizado está dada por

$$w = nFE_{\text{ext}} \quad [20.22]$$

A diferencia de la ecuación 20.21, la ecuación 20.22 no lleva signo de menos. El trabajo calculado en la ecuación 20.22 será un número positivo porque el entorno realiza trabajo sobre el sistema. La magnitud  $n$  de la ecuación 20.22 es el número de moles de electrones forzados a entrar en el sistema por el potencial externo. El producto  $n \times F$  es la carga eléctrica total suministrada al sistema por la fuente externa de electricidad.

El trabajo eléctrico se expresa en unidades de energía de watt por tiempo. El **watt** (W) es una unidad de potencia eléctrica (es decir, de rapidez de gasto de energía).

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$$

Así pues, un watt-segundo es un joule. La unidad que utilizan las compañías proveedoras de electricidad es el kilowatt-hora (kWh), que es igual a  $3.6 \times 10^6 \text{ J}$ .

$$1 \text{ kWh} = (1000 \text{ W})(1 \text{ h})\left(\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}}\right)\left(\frac{1 \text{ J/s}}{1 \text{ W}}\right) = 3.6 \times 10^6 \text{ J} \quad [20.23]$$

Con base en estas consideraciones podemos calcular el trabajo máximo que se puede obtener de las celdas voltaicas y el trabajo mínimo necesario para lograr que se lleven a cabo las reacciones de electrólisis deseadas.

#### EJERCICIO TIPO 20.18

Calcule cuántos kilowatt-horas de electricidad son necesarios para producir  $1.0 \times 10^3 \text{ kg}$  de aluminio por electrólisis de  $\text{Al}^{3+}$  si la fem aplicada es de  $4.50 \text{ V}$ .

#### Solución

**Análisis:** Se da la masa de aluminio producida a partir de  $\text{Al}^{3+}$  y el voltaje aplicado, y se pide calcular la energía, en kilowatt-horas, necesaria para la reducción.

**Estrategia:** A partir de la masa de Al se calcula primero el número de moles de Al, y después la cantidad de coulomb necesaria para obtener esa masa. Se aplica entonces la ecuación 20.22 ( $w = nFE_{\text{ext}}$ ), donde  $nF$  es la carga total en coulomb y  $E_{\text{ext}}$  es el potencial aplicado,  $4.50 \text{ V}$ .

**Resolución:** Primero es necesario calcular  $nF$ , que es la cantidad de coulomb que se necesita.

$$\begin{aligned} \text{Coulomb} &= (1.00 \times 10^3 \text{ kg Al})\left(\frac{1000 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}}\right)\left(\frac{3 F}{1 \text{ mol Al}}\right)\left(\frac{96,500 \text{ C}}{1 F}\right) \\ &= 1.07 \times 10^{10} \text{ C} \end{aligned}$$

En seguida se calcula  $w$  por medio de la ecuación 20.22. Para ello, se deben aplicar varios factores de conversión, entre ellos la ecuación 20.23, que proporciona la conversión entre kilowatt-horas y joule:

$$\begin{aligned} \text{Kilowatt-horas} &= (1.07 \times 10^{10} \text{ C})(4.50 \text{ V})\left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C}\cdot\text{V}}\right)\left(\frac{1 \text{ kWh}}{3.6 \times 10^6 \text{ J}}\right) \\ &= 1.34 \times 10^4 \text{ kWh} \end{aligned}$$

**Comentario:** Esta cantidad de energía no incluye la energía utilizada para extraer, transportar y procesar la mena de aluminio, ni para mantener fundido el baño electrolítico durante la electrólisis. Una celda electrolítica representativa de las que se utilizan para reducir mena de aluminio a aluminio metálico tiene una eficiencia de sólo un 40%, y disipa el 60% de la energía eléctrica en forma de calor. Por consiguiente, requiere alrededor de  $33 \text{ kWh}$  de electricidad para producir  $1 \text{ kg}$  de aluminio. La industria del aluminio consume aproximadamente el 2% de la energía eléctrica que se genera en Estados Unidos. Puesto que esta energía se usa principalmente para reducir aluminio, el reciclamiento de este metal permite ahorrar grandes cantidades de energía.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

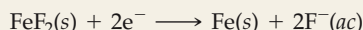
Calcule cuántos kilowatt-horas de electricidad se necesitan para producir 1.00 kg de Mg por electrólisis de  $\text{MgCl}_2$  si la fem aplicada es de 5.00 V. Suponga que la eficiencia del proceso es de 100%.

**Respuesta:** 11.0 kWh

**EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 20: Asociación de conceptos**

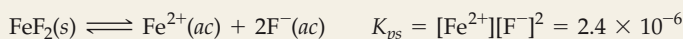
La  $K_{ps}$  a 298 K del fluoruro de hierro(II) es de  $2.4 \times 10^{-6}$ . **(a)** Escriba una media reacción que indique los productos probables de la reducción con dos electrones de  $\text{FeF}_2(s)$  en agua. **(b)** Calcule el potencial estándar de reducción de la media reacción del inciso (a) con base en el valor de la  $K_{ps}$  y el potencial estándar de reducción del  $\text{Fe}^{2+}(ac)$ . **(c)** Racionalice la diferencia entre el potencial de reducción de la media reacción del inciso (a) y el del  $\text{Fe}^{2+}(ac)$ .

**Solución (a)** El fluoruro de hierro(II) es una sustancia iónica compuesta de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{F}^-$ . Se pide predecir dónde se podrían incorporar dos electrones al  $\text{FeF}_2$ . No cabe pensar en añadir electrones a los iones  $\text{Fe}^{2+}$  para formar  $\text{Fe}^{2-}$ , por lo que parece factible reducir los iones  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}(s)$ . Por tanto, se predice la media reacción siguiente:

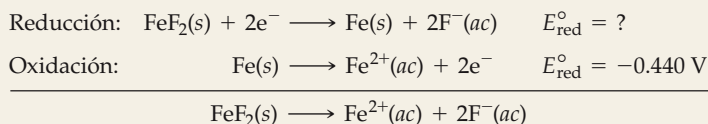


En general, la reducción de una sustancia iónica produce la forma reducida del catión de la sal. Vimos un ejemplo de este tipo de reacción en la inversa de la reacción anódica durante la descarga del acumulador de plomo y ácido:  $\text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(ac) \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2e^-$ .

**(b)** El valor de  $K_{ps}$  se refiere al equilibrio siguiente (Sección 17.4):



Para relacionar este valor con el potencial estándar de reducción del inciso (a), antes es preciso reconocer que se puede escribir la reacción de equilibrio como la suma de dos medias reacciones. La etapa de reducción es la reacción del inciso (a), y la etapa de oxidación es la oxidación de  $\text{Fe}(s)$  a  $\text{Fe}^{2+}(ac)$ .



Adviértase que hemos escrito expresiones de los valores de  $E_{\text{red}}^\circ$  de las dos medias reacciones. El valor de la etapa de reducción es el que se busca; el valor de la etapa de oxidación se obtiene del apéndice E.

En segundo lugar, conviene relacionar el valor de  $K_{ps}$  con la fem estándar,  $E^\circ$ , mediante la ecuación 20.18. Según las medias reacciones,  $n = 2$ , de modo que

$$\log K_{ps} = \frac{2E^\circ}{0.0592}$$

Despejando  $E^\circ$ :

$$\begin{aligned} E^\circ &= \frac{1}{2}(0.0592)(\log K_{ps}) = \frac{1}{2}(0.0592)(\log 2.4 \times 10^{-6}) \\ &= \frac{1}{2}(0.0592)(-5.62) = -0.166 \text{ V} \end{aligned}$$

Así pues, un valor muy pequeño de  $K_{ps}$  corresponde a un valor negativo de  $E^\circ$ .

Por último, se calcula el valor de  $E^\circ$  a partir de los valores de  $E_{\text{red}}^\circ$  de las medias reacciones aplicando la ecuación 20.10. De este modo, se puede despejar el valor del  $E_{\text{red}}^\circ$  de la reducción de  $\text{FeF}_2$ :

$$\begin{aligned} E^\circ &= E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de reducción}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de oxidación}) \\ -0.166 \text{ V} &= E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de reducción}) - (-0.440 \text{ V}) \end{aligned}$$

$$E_{\text{red}}^\circ(\text{proceso de reducc.}) = (-0.440 \text{ V}) + (-0.166 \text{ V}) = -0.606 \text{ V}$$

**(c)** El potencial estándar de reducción del  $\text{FeF}_2(-0.606\text{V})$  es más negativo que el del  $\text{Fe}^{2+}(-0.440\text{V})$ , de modo que la reducción de  $\text{FeF}_2$  es el proceso menos favorable. Cuando se reduce  $\text{FeF}_2$  no sólo se reducen los iones  $\text{Fe}^{2+}$ , sino que además se desintegra el sólido iónico. Este segundo proceso exige vencer la energía de red del  $\text{FeF}_2$ .  $\infty$  (Sección 8.2) Debido a la necesidad de vencer esta energía adicional, la reducción de  $\text{FeF}_2$  es menos favorable que la reducción de  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Resumen y términos clave

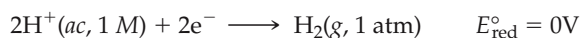
**Introducción y sección 20.1** Este capítulo se enfoca en la **electroquímica**, la rama de la química que relaciona la electricidad con las reacciones químicas. En la electroquímica intervienen reacciones de oxidación-reducción, también llamadas reacciones redox. En estas reacciones se produce un cambio en el estado de oxidación de uno o más elementos. En toda reacción de oxidación-reducción una sustancia se oxida (su estado de oxidación aumenta) y una sustancia se reduce (su estado de oxidación disminuye). La sustancia que se oxida se describe como el **agente reductor**, o simplemente **reductor**, porque provoca la reducción de otra sustancia. Análogamente, la sustancia que se reduce se describe como el **agente oxidante**, o simplemente **oxidante**, porque provoca la oxidación de otra sustancia.

**Sección 20.2** Una reacción de oxidación-reducción se balancea dividiéndola en dos **medias reacciones**, una de oxidación y la otra de reducción. Una media reacción es una ecuación química balanceada que incluye electrones. En las medias reacciones de oxidación los electrones están en el lado de los productos (derecho) de la reacción; se puede imaginar que estos electrones se transfieren fuera de una sustancia cuando ésta se oxida. En las medias reacciones de reducción los electrones están en el lado de los reactivos (izquierdo) de la reacción. Se balancea cada media reacción por separado, y se combinan las dos, con los coeficientes apropiados, para balancear los electrones de cada lado de la ecuación.

**Sección 20.3** Una **celda voltaica** (o **galvánica**) emplea una reacción espontánea de oxidación-reducción para generar electricidad. En una celda voltaica las medias reacciones de oxidación y reducción suelen llevarse a cabo en compartimientos separados. Cada uno tiene una superficie sólida llamada electrodo, donde se llevan a cabo las medias reacciones. El electrodo donde tiene lugar la oxidación es el **ánodo**; la reducción se efectúa en el **cátodo**. Los electrones liberados en el ánodo fluyen a lo largo de un circuito externo (donde realizan trabajo eléctrico) hacia el cátodo. La neutralidad eléctrica de la disolución se mantiene mediante una migración de iones entre los dos compartimientos a través de un dispositivo que puede ser un puente salino.

**Sección 20.4** Una celda voltaica genera una **fuerza electromotriz (fem)** que desplaza los electrones desde el ánodo hasta el cátodo a lo largo del circuito externo. El origen de la fem es una diferencia de energía potencial eléctrica entre los dos electrodos de la celda. La fem de una celda se conoce como su **potencial de celda**,  $E_{\text{celda}}$ , y se mide en volts. El potencial de celda en condiciones estándar recibe el nombre de **fem estándar** o **potencial estándar de celda**, y se denota como  $E_{\text{celda}}^{\circ}$ .

Se puede asignar un **potencial estándar de reducción**,  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , a una media reacción individual. Esto se consigue comparando el potencial de la media reacción con el del **electrodo estándar de hidrógeno** (EEH), cuyo  $E_{\text{red}}^{\circ} = 0 \text{ V}$  por definición, y que se basa en la media reacción siguiente:



El potencial estándar de celda de una celda voltaica es la diferencia entre los potenciales estándar de reducción de las medias reacciones que se llevan a cabo en el cátodo y en el ánodo:  $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{ánodo})$ . En las celdas voltaicas el valor de  $E_{\text{celda}}^{\circ}$  es positivo.

Con respecto a una media reacción de reducción, el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  es una medida de la tendencia a que la reducción se lleve a cabo; cuanto más positivo es el valor de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , tanto mayor es la tendencia de la sustancia a ser reducida. Por tanto, el  $E_{\text{red}}^{\circ}$  constituye una medida de la fuerza oxidante de una sustancia. El flúor ( $\text{F}_2$ ) tiene el valor más positivo de  $E_{\text{red}}^{\circ}$  y es el agente oxidante más fuerte. Las sustancias que son agentes oxidantes fuertes forman productos que son agentes reductores débiles, y viceversa.

**Sección 20.5** La fem,  $E$ , guarda relación con el cambio de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ ;  $\Delta G = -nFE$ , donde  $n$  es el número de electrones que se transfieren durante el proceso redox y  $F$  es una unidad llamada **faraday**. El faraday es la cantidad de carga de 1 mol de electrones:  $1 F = 96\,500 \text{ C/mol}$ . Puesto que  $E$  guarda relación con  $\Delta G$ , el signo de  $E$  indica si un proceso redox es espontáneo:  $E > 0$  indica un proceso espontáneo, y  $E < 0$ , un proceso no espontáneo.

**Sección 20.6** La fem de una reacción redox varía con la temperatura y con la concentración de los reactivos y productos. La **ecuación de Nernst** relaciona la fem en condiciones no estándar con la fem estándar y el cociente de reacción  $Q$ :

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q = E^{\circ} - (0.0592/n) \log Q$$

El factor 0.0592 es válido cuando  $T = 298 \text{ K}$ . Una **celda de concentración** es una celda voltaica en la que se lleva a cabo la misma media reacción tanto en el ánodo como en el cátodo, pero con diferentes concentraciones de reactivos en cada compartimiento.

En el equilibrio  $Q = K_{\text{eq}}$  y  $E = 0$ . La fem estándar, por tanto, está relacionada con la constante de equilibrio. A  $T = 298 \text{ K}$ , la relación es

$$\log K_{\text{eq}} = nE^{\circ}/0.0592$$

**Sección 20.7** Una **batería** es una fuente de energía electroquímica autosuficiente que contiene una o más celdas voltaicas. Las baterías se basan en diversas reacciones redox. Se analizaron varias baterías comunes. La batería de ácido y plomo, la batería de níquel y cadmio, la batería de níquel e hidruro metálico y la batería de ion níquel son ejemplos de baterías recargables. La pila seca alcalina ordinaria no es recargable. Las **celdas de combustible** son celdas voltaicas que emplean reacciones redox en las que intervienen combustibles convencionales, como  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

**Sección 20.8** Los principios electroquímicos nos ayudan a entender la **corrosión**, esto es, las reacciones redox indeseables en las que un metal es atacado por alguna sustancia de su ambiente. La corrosión del hierro en la que se forma

herrumbre se debe a la presencia de agua y oxígeno, y es acelerada por la presencia de electrolitos, como la sal para caminos. La protección de un metal por contacto con otro metal que se oxida con más facilidad se llama **protección catódica**. El hierro galvanizado, por ejemplo, está revestido de una fina capa de zinc; debido a que el zinc se oxida con más facilidad que el hierro, sirve como ánodo de sacrificio en la reacción redox.

**Sección 20.9** Una **reacción de electrólisis**, que se lleva a cabo en una **celda electrolítica**, emplea una fuente externa de energía para impulsar una reacción electroquímica no espontánea. El borne negativo de la fuente externa se conecta al cátodo de la celda, y el borne positivo, al ánodo. El medio que transporta la corriente dentro de una celda electrolítica puede ser una sal fundida o una disolución de un electrolito. En general, se pueden predecir los productos de una electrólisis

comparando los potenciales de reducción asociados con los posibles procesos de oxidación y reducción. Los electrodos de una celda electrolítica pueden ser activos; esto significa que el electrodo participa en la reacción de electrólisis. Los electrodos activos son importantes en la galvanoplastia y en los procesos metalúrgicos.

La cantidad de sustancias que se forman durante la electrólisis se calcula considerando el número de electrones que intervienen en la reacción redox y la cantidad de carga eléctrica que se introduce en la celda. La cantidad máxima de trabajo eléctrico que una celda voltaica produce está dado por el producto de la carga total suministrada,  $nF$ , y por la fem,  $E$ :  $w_{\text{máx}} = -nFE$ . El trabajo realizado en una electrólisis está dado por  $w = nFE_{\text{ext}}$ , donde  $E_{\text{ext}}$  es el potencial externo aplicado. El **watt** es una unidad de potencia:  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ . El trabajo eléctrico se suele medir en kilowatt-horas.

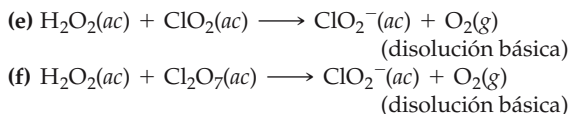
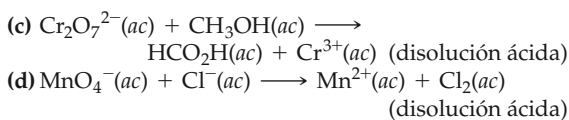
## Ejercicios

### Reacciones de oxidación-reducción

- 20.1** (a) ¿Qué significa el término *oxidación*? (b) ¿De qué lado de una media reacción de oxidación aparecen los electrones? (c) ¿Qué significa el término *oxidante*?
- 20.2** (a) ¿Qué significa el término *reducción*? (b) ¿De qué lado de una media reacción de reducción aparecen los electrones? (c) ¿Qué significa el término *reductor*?
- 20.3** En las ecuaciones balanceadas de oxidación-reducción siguientes identifique los elementos que sufren cambios de número de oxidación, e indique la magnitud del cambio en cada caso.
- (a)  $\text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) + 5\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 5\text{CO}_2(\text{g})$
- (b)  $2\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{ac}) \longrightarrow$   
 $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac})$
- (c)  $3\text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow$   
 $3\text{S}(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (d)  $\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{ClO}_2(\text{ac}) \longrightarrow$   
 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 20.4** Indique si hay oxidación-reducción en las ecuaciones balanceadas siguientes. De ser así, identifique los elementos que sufren cambios de número de oxidación.
- (a)  $\text{PBr}_3(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(\text{ac}) + 3\text{HBr}(\text{ac})$
- (b)  $\text{NaI}(\text{ac}) + 3\text{HOCl}(\text{ac}) \longrightarrow \text{NaIO}_3(\text{ac}) + 3\text{HCl}(\text{ac})$
- (c)  $3\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{HNO}_3(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$   
 $3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2\text{NO}(\text{g})$
- (d)  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2\text{NaBr}(\text{s}) \longrightarrow$   
 $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 20.5** A  $900^\circ\text{C}$  el vapor de tetracloruro de titanio reacciona con magnesio fundido para formar titanio metálico sólido y cloruro de magnesio fundido. (a) Escriba una ecuación balanceada de esta reacción. (b) ¿Cuál sustancia es el reductor y cuál es el oxidante?
- 20.6** La hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) y el tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) forman una mezcla autoinflamable que se ha usado como propulsor de cohetes. Los productos de la reacción son  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . (a) Escriba una ecuación química balanceada

de esta reacción. (b) ¿Cuál sustancia actúa como agente reductor, y cuál como agente oxidante?

- 20.7** Complete y balancee las medias reacciones siguientes. Indique en cada caso si hay oxidación o reducción.
- (a)  $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{ac})$
- (b)  $\text{TiO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Ti}^{2+}(\text{ac})$  (disolución ácida)
- (c)  $\text{ClO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{ac})$  (disolución ácida)
- (d)  $\text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g})$  (disolución básica)
- (e)  $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$  (disolución básica)
- 20.8** Complete y balancee las medias reacciones siguientes. Indique en cada caso si hay oxidación o reducción.
- (a)  $\text{Mo}^{3+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mo}(\text{s})$
- (b)  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$  (disolución ácida)
- (c)  $\text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g})$  (disolución ácida)
- (d)  $\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$  (disolución básica)
- (e)  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$  (disolución básica)
- 20.9** Complete y balancee las ecuaciones siguientes e identifique los agentes oxidantes y reductores.
- (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{IO}_3^-(\text{ac})$   
 (disolución ácida)
- (b)  $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{ac}) \longrightarrow$   
 $\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{HCO}_2\text{H}(\text{ac})$  (disolución ácida)
- (c)  $\text{I}_2(\text{s}) + \text{OCl}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{IO}_3^-(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$   
 (disolución ácida)
- (d)  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + \text{N}_2\text{O}_3(\text{ac})$   
 (disolución ácida)
- (e)  $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{Br}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{BrO}_3^-(\text{ac})$   
 (disolución básica)
- (f)  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}(\text{ac}) + \text{ClO}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$   
 (disolución básica)
- 20.10** Complete y balancee las ecuaciones siguientes e identifique los agentes oxidantes y reductores.
- (a)  $\text{NO}_2^-(\text{ac}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{NO}_3^-(\text{ac})$   
 (disolución ácida)
- (b)  $\text{As}(\text{s}) + \text{ClO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{ac}) + \text{HClO}(\text{ac})$   
 (disolución ácida)

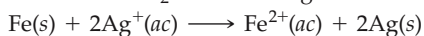


### Celdas voltaicas; potencial de celda

**20.11** (a) ¿Cuáles son las semejanzas y las diferencias entre la figura 20.3 y la figura 20.4? (b) ¿Por qué son atraídos los iones  $\text{Na}^+$  hacia el compartimiento del cátodo cuando la celda voltaica de la figura 20.5 funciona?

**20.12** (a) ¿Cuál es la función del disco de vidrio poroso de la figura 20.4? (b) ¿Por qué emigran los iones  $\text{NO}_3^-$  hacia el compartimiento del ánodo cuando la celda voltaica de la figura 20.5 funciona?

**20.13** Se construye una celda voltaica semejante a la que se muestra en la figura 20.5. Un compartimiento de electrodo consiste en una tira de plata inmersa en una disolución de  $\text{AgNO}_3$ , y el otro contiene una tira de hierro en una disolución de  $\text{FeCl}_2$ . La reacción global de la celda es



(a) Escriba las medias reacciones que se llevan a cabo en los dos compartimientos. (b) ¿Cuál electrodo es el ánodo, y cuál el cátodo? (c) Indique los signos de los electrodos. (d) ¿Fluyen los electrones del electrodo de plata al electrodo de hierro, o del hierro a la plata? (e) ¿En qué sentido se desplazan los cationes y aniones a través de la disolución?

**20.14** Se construye una celda voltaica semejante a la que se muestra en la figura 20.5. Un compartimiento de electrodo consiste en una tira de aluminio inmersa en una disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , y el otro contiene una tira de níquel en una disolución de  $\text{NiSO}_4$ . La reacción global de la celda es



(a) Escriba las medias reacciones que se llevan a cabo en los dos compartimientos. (b) ¿Cuál electrodo es el ánodo, y cuál el cátodo? (c) Indique los signos de los electrodos. (d) ¿Fluyen los electrones del electrodo de aluminio al electrodo de níquel, o del níquel al aluminio? (e) ¿En qué sentido se desplazan los cationes y aniones a través de la disolución?

**20.15** (a) ¿Qué significa el término *fuerza electromotriz*? (b) ¿Cómo se define el *volt*? (c) ¿Qué significa el término *potencial de celda*?

**20.16** (a) ¿En cuál de los electrodos de la figura 20.4 tienen los electrones una energía potencial mayor? (b) ¿Cuáles son las unidades de potencial eléctrico? ¿Cuál es la relación entre esta unidad y la energía expresada en joules? (c) ¿Qué tiene de especial un potencial *estándar* de celda?

**20.17** (a) Escriba la media reacción que se lleva a cabo en un electrodo de hidrógeno cuando éste actúa como el cátodo de una celda voltaica. (b) ¿Qué es lo *estándar* respecto a un electrodo estándar de hidrógeno? (c) ¿Cuál es la función de la laminilla de platino en un electrodo estándar de hidrógeno?

**20.18** (a) Escriba la media reacción que se lleva a cabo en un electrodo de hidrógeno cuando éste actúa como el ánodo de una celda voltaica. (b) El electrodo de platino de un EEH recibe una preparación especial a fin de que tenga una gran área total. Proponga una razón por la que se hace esto. (c) Dibuje un electrodo estándar de hidrógeno.

**20.19** (a) ¿Qué es un *potencial estándar de reducción*? (b) ¿Cuál es el potencial estándar de reducción de un electrodo estándar de hidrógeno? (c) Con base en los potenciales estándar de reducción del apéndice E, ¿cuál es el proceso más favorable: la reducción de  $\text{Ag}^+(ac)$  a  $\text{Ag}(s)$  o la reducción de  $\text{Sn}^{2+}(ac)$  a  $\text{Sn}(s)$ ?

**20.20** (a) ¿Por qué es imposible medir el potencial estándar de reducción de una media reacción individual? (b) Describa cómo se determina el potencial estándar de reducción de una media reacción. (c) Con base en datos del apéndice E, determine cuál es la reducción más favorable:  $\text{Cd}^{2+}(ac)$  a  $\text{Cd}(s)$  o  $\text{Ca}^{2+}(ac)$  a  $\text{Ca}(s)$ .

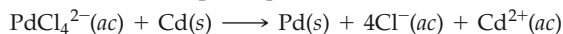
**20.21** Una celda voltaica que emplea la reacción

$$\text{Tl}^{3+}(ac) + 2\text{Cr}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Tl}^+(ac) + 2\text{Cr}^{3+}(ac)$$

tiene un potencial estándar de celda medido de +1.19 V.

(a) Escriba las dos reacciones de media celda. (b) Con base en datos del apéndice E, determine el  $E_{\text{red}}^\circ$  de la reducción de  $\text{Tl}^{3+}(ac)$  a  $\text{Tl}^+(ac)$ . (c) Dibuje la celda voltaica, rotule el ánodo y el cátodo e indique el sentido del flujo de electrones.

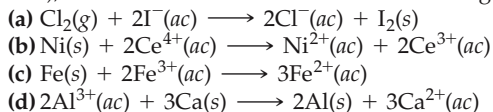
**20.22** Una celda voltaica que emplea la reacción



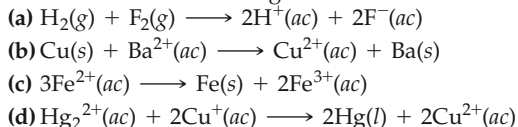
tiene un potencial estándar de celda medido de +1.03V.

(a) Escriba las dos reacciones de media celda. (b) Con base en datos del apéndice E, determine el  $E_{\text{red}}^\circ$  de la reacción en la que participa el Pd. (c) Dibuje la celda voltaica, rotule el ánodo y el cátodo e indique el sentido del flujo de electrones.

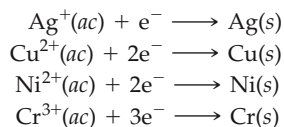
**20.23** Con base en potenciales estándar de reducción (Apéndice E), calcule la fem estándar de las reacciones siguientes:



**20.24** Con base en los datos del apéndice E, calcule la fem estándar de las reacciones siguientes:



**20.25** Los potenciales estándar de reducción de las medias reacciones siguientes se encuentran en el apéndice E:

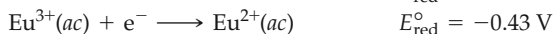


(a) Determine cuál combinación de estas reacciones de media celda produce la reacción de celda con la fem de celda positiva más grande, y calcule su valor. (b) Determine cuál combinación de estas reacciones de media celda produce la reacción de celda con la fem de celda positiva más pequeña, y calcule su valor.

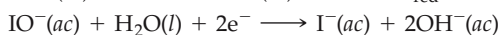
20.26 Dadas las medias reacciones y los potenciales estándar de reducción asociados siguientes:



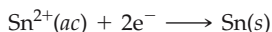
$$E_{\text{red}}^\circ = -0.858 \text{ V}$$



$$E_{\text{red}}^\circ = -0.43 \text{ V}$$



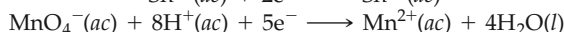
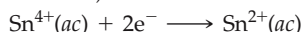
$$E_{\text{red}}^\circ = +0.49 \text{ V}$$



$$E_{\text{red}}^\circ = -0.14 \text{ V}$$

(a) Escriba la reacción de celda de la combinación de estas reacciones de media celda que produzca la fem de celda positiva más grande, y calcule su valor. (b) Escriba la reacción de celda de la combinación de estas reacciones de media celda que produzca la fem de celda positiva más pequeña, y calcule su valor.

20.27 Las medias reacciones de una celda voltaica son las siguientes (o su inversa):



(a) Consulte el apéndice E y elija el proceso de reducción más favorable. (b) ¿Cuál reacción se efectúa en el cátodo de la celda? (c) ¿Cuál reacción se efectúa en el ánodo? (d) Escriba una ecuación balanceada de la reacción global de la celda. (e) ¿Cuál es el potencial estándar de celda?

20.28 Se construye una celda voltaica semejante a la que se muestra en la figura 20.11. Un compartimiento de electrodo tiene una tira de aluminio en contacto con una disolución de

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , y el otro es un electrodo estándar de hidrógeno. (a) Luego de consultar la tabla 20.1 o el apéndice E, escriba las medias reacciones correspondientes y determine cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo. (b) ¿Ganará o perderá masa la tira de aluminio al funcionar la celda? (c) Escriba una ecuación balanceada de la reacción global de la celda. (d) ¿Cuál es la fem estándar de la celda?

20.29 Se coloca una disolución 1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en un vaso de precipitados con una tira de Cu metálico. Se pone una disolución 1 M de  $\text{SnSO}_4$  en un segundo vaso con una tira de Sn metálico. Se conectan los dos vasos mediante un puente salino, y los dos electrodos metálicos se conectan a un voltímetro con alambres. (a) ¿Cuál electrodo actúa como ánodo, y cuál como cátodo? (b) ¿Cuál electrodo gana masa y cuál la pierde a medida que se efectúa la reacción? (c) Escriba la ecuación de la reacción global de la celda. (d) ¿Qué fem genera la celda en condiciones estándar?

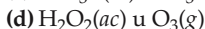
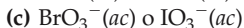
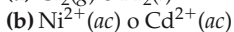
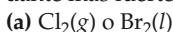
20.30 Una celda voltaica se compone de una tira de plomo metálico en una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en un vaso de precipitados, y un electrodo de platino inmerso en una disolución de NaCl en el otro vaso, en el cual se burbujea  $\text{Cl}_2$  gaseoso alrededor del electrodo. Los dos vasos están conectados por un puente salino. (a) ¿Cuál electrodo actúa como ánodo, y cuál como cátodo? (b) ¿Gana o pierde masa el electrodo de Pb a medida que se efectúa la reacción? (c) Escriba la ecuación de la reacción global de la celda. (d) ¿Qué fem genera la celda en condiciones estándar?

### Agentes oxidantes y reductores; espontaneidad

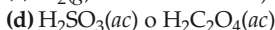
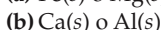
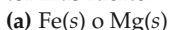
20.31 (a) En el caso de un reductor fuerte, ¿cómo espera usted que sea el  $E_{\text{red}}^\circ$ : positivo o negativo? (b) ¿De qué lado de las medias reacciones de reducción, izquierdo o derecho, se encuentran los agentes reductores?

20.32 (a) ¿Cerca de qué parte (superior o inferior) de la lista de sustancias de la tabla 20.1, esperaría usted hallar un oxidante fuerte? (b) ¿De qué lado, izquierdo o derecho de una media reacción de reducción, esperaría usted hallar un oxidante?

20.33 En cada uno de los pares de sustancias siguientes, y con base en datos del apéndice E, identifique el agente oxidante más fuerte:



20.34 En cada uno de los pares de sustancias siguientes, y con base en datos del apéndice E, identifique el agente reductor más fuerte:



20.35 Con base en datos del apéndice E, determine si es probable que cada una de las sustancias siguientes actúe como oxidante, o bien como reductor: (a)  $\text{Cl}_2(g)$ ; (b)  $\text{MnO}_4^-(ac)$ , disolución ácida; (c)  $\text{Ba}(s)$ ; (d)  $\text{Zn}(s)$ .

20.36 Indique en cada caso si es probable que la sustancia actúe como oxidante, o bien como reductor: (a)  $\text{Na}(s)$ ; (b)  $\text{O}_3(g)$ ; (c)  $\text{Ce}^{3+}(ac)$ ; (d)  $\text{Sn}^{2+}(ac)$ .

20.37 (a) Suponiendo condiciones estándar, disponga las especies siguientes en orden de fuerza creciente como agentes oxidantes en disolución ácida:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ . (b) Disponga las especies siguientes en orden de fuerza creciente como agentes reductores en disolución ácida:  $\text{Zn}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}$ .

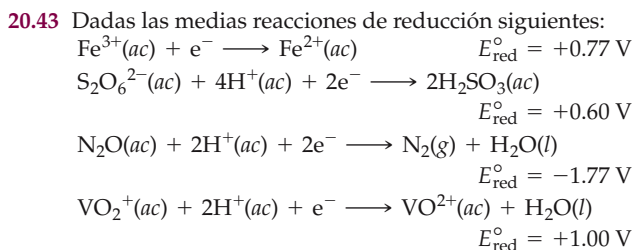
20.38 Con base en los datos del apéndice E, (a) ¿cuál de las especies siguientes es el agente oxidante más fuerte, y cuál el más débil, en disolución ácida?  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Zn}$ . (b) ¿Cuál de las especies siguientes es el agente reductor más fuerte, y cuál el más débil, en disolución ácida?  $\text{F}^-$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{NO}$ .

20.39 El potencial estándar de reducción de la reducción de  $\text{Eu}^{3+}(ac)$  a  $\text{Eu}^{2+}(ac)$  es de  $-0.43\text{V}$ . Con base en el apéndice E, ¿cuáles de las sustancias siguientes es capaz de reducir el  $\text{Eu}^{3+}(ac)$  a  $\text{Eu}^{2+}(ac)$  en condiciones estándar?  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

20.40 El potencial estándar de reducción de la reducción de  $\text{RuO}_4^-(ac)$  a  $\text{RuO}_4^{2-}(ac)$  es de  $+0.59 \text{ V}$ . Con base en el apéndice E, ¿cuáles de las sustancias siguientes oxida el  $\text{RuO}_4^{2-}(ac)$  a  $\text{RuO}_4^-(ac)$  en condiciones estándar?  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac)$ ,  $\text{ClO}^-(ac)$ ,  $\text{Pb}^{2+}(ac)$ ,  $\text{I}_2(s)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(ac)$ .

20.41 (a) ¿Cuál es la relación entre la fem de una reacción y su espontaneidad? (b) ¿Cuáles de las reacciones del ejercicio 20.23 son espontáneas en condiciones estándar? (c) ¿Cuál es el  $\Delta G^\circ$  a 298 K de cada una de las reacciones del ejercicio 20.23?

20.42 (a) ¿Cuál es la relación entre la fem de una reacción y el cambio de energía libre de Gibbs? (b) ¿Cuáles de las reacciones del ejercicio 20.24 son espontáneas en condiciones estándar? (c) Calcule el cambio de energía libre estándar a 25°C de cada una de las reacciones del ejercicio 20.24.



(a) Escriba ecuaciones químicas balanceadas de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}(ac)$  por el  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(ac)$ , el  $\text{N}_2\text{O}(ac)$  y el  $\text{VO}_2^{+}(ac)$ . (b) Calcule el  $\Delta G^{\circ}$  de cada reacción a 298 K.

**20.44** Con respecto a cada una de las reacciones siguientes, escriba una ecuación balanceada, calcule la fem y calcule el  $\Delta G^{\circ}$  a 298 K. (a) El  $\text{Hg}_2^{2+}(ac)$  oxida ion yoduro acuoso a  $\text{I}_2(s)$ . (b) En disolución ácida, el ion nitrato oxida el ion cobre(I) a ion cobre(II). (c) En disolución básica, el  $\text{ClO}^{-}(ac)$  oxida  $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$  a  $\text{CrO}_4^{2-}(ac)$ .

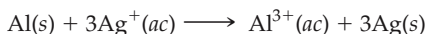
### FEM y concentración

**20.45** (a) ¿En qué circunstancias es aplicable la ecuación de Nernst? (b) ¿Cuál es el valor numérico del cociente de reacción,  $Q$ , en condiciones estándar? (c) ¿Qué le ocurre a la fem de una celda si se aumentan las concentraciones de los reactivos?

**20.46** (a) Se construye una celda voltaica con todos los reactivos y productos en el estado estándar. ¿Se mantendrá esta condición cuando la celda funcione? Explique su respuesta. (b) ¿Cuál es el significado del factor “0.0592 V” de la ecuación de Nernst? (c) ¿Qué le ocurre a la fem de una celda cuando aumentan las concentraciones de los productos?

**20.47** ¿Cuál es el efecto en la fem de la celda de la figura 20.11 de cada uno de los cambios siguientes? (a) Se aumenta la presión de  $\text{H}_2$  gaseoso en el compartimiento del cátodo. (b) Se agrega nitrato de zinc al compartimiento del ánodo. (c) Se agrega hidróxido de sodio al compartimiento del cátodo, con lo cual disminuye  $[\text{H}^{+}]$ . (d) Se duplica el área del ánodo.

**20.48** Una celda voltaica emplea la reacción siguiente:



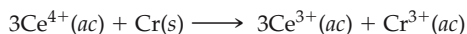
¿Cuál es el efecto en la fem de la celda de cada uno de los cambios siguientes? (a) Se agrega agua al compartimiento del ánodo para diluir la disolución. (b) Se aumenta el tamaño del electrodo de aluminio. (c) Se agrega una disolución de  $\text{AgNO}_3$  al compartimiento del cátodo, con lo cual se aumenta la cantidad de  $\text{Ag}^{+}$  pero no se altera su concentración. (d) Se agrega  $\text{HCl}$  a la disolución de  $\text{AgNO}_3$  a fin de precipitar parte del  $\text{Ag}^{+}$  como  $\text{AgCl}$ .

**20.49** Se construye una celda voltaica que emplea la reacción siguiente y opera a 298 K.



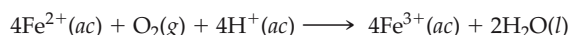
(a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando  $[\text{Ni}^{2+}] = 3.00 \text{ M}$  y  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$ ? (c) ¿Cuál es la fem de la celda cuando  $[\text{Ni}^{2+}] = 0.200 \text{ M}$  y  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.900 \text{ M}$ ?

**20.50** Cierta celda voltaica emplea la reacción siguiente y funciona a 298 K:



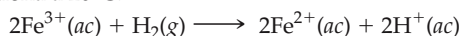
(a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando  $[\text{Ce}^{4+}] = 2.0 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$  y  $[\text{Cr}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$ ? (c) ¿Cuál es la fem de la celda cuando  $[\text{Ce}^{4+}] = 0.35 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.85 \text{ M}$  y  $[\text{Cr}^{3+}] = 1.2 \text{ M}$ ?

**20.51** Cierta celda voltaica emplea la reacción siguiente y funciona a 298 K:



(a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando  $[\text{Fe}^{2+}] = 3.0 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.50 \text{ atm}$ , y el pH de la disolución del compartimiento catódico es de 3.00?

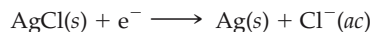
**20.52** Cierta celda voltaica emplea la reacción siguiente y funciona a 20°C:



(a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.50 \text{ M}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.50 \text{ atm}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0010 \text{ M}$ , y el pH es de 5.00 en ambos compartimientos?

**20.53** Se construye una celda voltaica con dos electrodos de  $\text{Zn}^{2+}$ -Zn. En los dos compartimientos de celda tienen  $[\text{Zn}^{2+}] = 5.00 \text{ M}$  y  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ , respectivamente. (a) ¿Cuál electrodo es el ánodo de la celda? (b) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? (c) ¿Cuál es la fem de celda con las concentraciones que se indican? (d) Con respecto a cada electrodo, indique si  $[\text{Zn}^{2+}]$  aumenta, disminuye o permanece sin cambio cuando la celda funciona.

**20.54** Se construye una celda voltaica con dos electrodos de plata-cloruro de plata, ambos basados en la media reacción siguiente:



En los dos compartimientos de la celda tienen  $[\text{Cl}^{-}] = 0.0150 \text{ M}$  y  $[\text{Cl}^{-}] = 2.55 \text{ M}$ , respectivamente. (a) ¿Cuál electrodo es el cátodo de la celda? (b) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? (c) ¿Cuál es la fem de celda con las concentraciones que se indican? (d) Con respecto a cada electrodo, indique si  $[\text{Cl}^{-}]$  aumenta, disminuye o permanece sin cambio cuando la celda funciona.

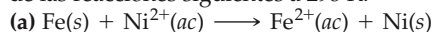
**20.55** La celda de la figura 20.11 podría servir para obtener una medida del pH del compartimiento catódico. Calcule el pH de la disolución del compartimiento catódico si la fem de celda medida a 298 K es de +0.684 V cuando  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.30 \text{ M}$  y  $P_{\text{H}_2} = 0.90 \text{ atm}$ .

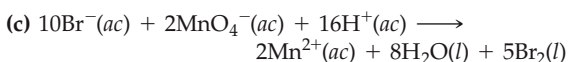
**20.56** Se construye una celda voltaica basada en la reacción siguiente:



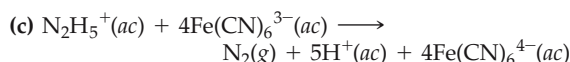
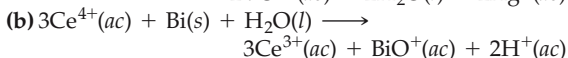
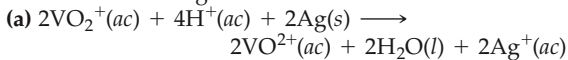
(a) Si la concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  en el compartimiento catódico es 1.00 M y la celda genera una fem de +0.22 V, ¿cuál es la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  en el compartimiento anódico? (b) Si el compartimiento anódico contiene  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.00 \text{ M}$  en equilibrio con  $\text{PbSO}_4(s)$ , ¿cuál es la  $K_{\text{ps}}$  del  $\text{PbSO}_4$ ?

**20.57** Con base en los potenciales estándar de reducción del apéndice E, calcule la constante de equilibrio de cada una de las reacciones siguientes a 298 K:





20.58 Con base en los potenciales estándar de reducción del apéndice E, calcule la constante de equilibrio de cada una de las reacciones siguientes a 298 K:



20.59 Cierta celda tiene una fem estándar de +0.177 V a 298 K. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción de la celda si (a)  $n = 1$ ? (b)  $n = 2$ ? (c)  $n = 3$ ?

20.60 A 298 K cierta reacción de celda tiene una fem estándar de +0.17 V. La constante de equilibrio de esta reacción es de  $5.5 \times 10^5$ . ¿Cuál es el valor de  $n$  en esta reacción de celda?

### Baterías; corrosión

20.61 (a) ¿Qué es una *batería*? (b) ¿Cuál es la diferencia entre una batería *primaria* y una batería *secundaria*? (c) Cierta aplicación requiere una fuente portátil de energía eléctrica de 7.5 V. ¿Sería posible emplear una batería individual basada en una sola celda voltaica como fuente de energía? Explique su respuesta.

20.62 (a) ¿Qué le ocurre a la fem de una batería cuando ésta se utiliza? ¿Por qué sucede eso? (b) Las baterías alcalinas de los tamaños AA y D son en ambos casos baterías de 1.5 V que se basan en las mismas reacciones de electrodo. ¿Cuál es la diferencia principal entre las dos baterías? ¿En qué aspecto del rendimiento influye más esta diferencia?

20.63 Durante un periodo de descarga de una batería de plomo y ácido, 382 g de Pb del ánodo se convierten en  $\text{PbSO}_4(s)$ . ¿Qué masa de  $\text{PbO}_2(s)$  se reduce en el cátodo durante el mismo periodo?

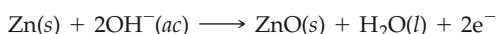
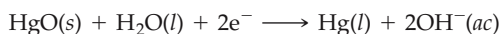
20.64 Durante la descarga de una batería alcalina se consumen 12.9 g de Zn en el ánodo de la batería. ¿Qué masa de  $\text{MnO}_2$  se reduce en el cátodo durante esta descarga?

20.65 Los marcapaso cardiacos suelen funcionar con baterías de "botón" de litio y cromato de plata. La reacción global de celda es:



(a) El litio metálico es el reactivo en uno de los electrodos de la batería. ¿Se trata del ánodo o del cátodo? (b) Seleccione las dos medias reacciones del apéndice E que *más se aproximen* a las reacciones que se llevan a cabo en la batería. ¿Qué fem estándar generaría una celda voltaica basada en estas medias reacciones? (c) La batería genera una fem de +3.5 V. ¿Cuánto dista este valor del calculado en el inciso (b)?

20.66 Es frecuente el uso de baterías de celdas secas de óxido de mercurio donde se requiere una alta densidad de energía, como en relojes y cámaras. Las dos reacciones de media celda que se llevan a cabo en la batería son



(a) Escriba la reacción global de la celda. (b) El valor del  $E_{\text{red}}^\circ$  de la reacción catódica es de +0.098 V. El potencial de celda global es de +1.35 V. Suponiendo que las dos medias celdas funcionan en condiciones estándar, ¿cuál es el potencial estándar de reducción de la reacción anódica? (c) ¿Por qué es diferente el potencial de la reacción anódica del que sería de esperar si la reacción se llevase a cabo en un medio ácido?

20.67 (a) Suponga que se manufactura una batería alcalina con cadmio metálico en vez de zinc. ¿Qué efecto tendría esto en la fem de celda? (b) ¿Qué ventaja ambiental ofrece el uso de las baterías de níquel e hidruro metálico en comparación con las baterías de níquel y cadmio?

20.68 (a) Las baterías de litio no recargables que se utilizan en fotografía emplean litio metálico como ánodo. ¿Qué ventajas podría ofrecer el uso de litio en vez de zinc, cadmio, plomo o níquel? (b) La batería recargable de ion litio no emplea litio metálico como material de electrodo. No obstante, aún así ofrece una ventaja importante con respecto a las baterías a base de níquel. ¿Por qué?

20.69 (a) Escriba las reacciones anódica y catódica que provocan la corrosión del hierro metálico a hierro(II) acuoso. (b) Escriba las medias reacciones que intervienen en la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}(ac)$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  por la acción del aire.

20.70 (a) Con base en los potenciales estándar de reducción, es de esperar que en condiciones estándar el cobre metálico se oxide en presencia de oxígeno e iones hidrógeno? (b) Cuando se restauró la Estatua de la Libertad se colocaron separadores de teflón entre el esqueleto de hierro y el cobre metálico de la superficie de la estatua. ¿Cuál es la función de estos separadores?

20.71 (a) ¿Cómo protege el revestimiento de zinc del hierro galvanizado al hierro subyacente? (b) ¿Por qué se llama *protección catódica* la protección que proporciona el zinc?

20.72 (a) El magnesio metálico se usa como ánodo de sacrificio para proteger tuberías subterráneas contra la corrosión. ¿Qué es un "ánodo de sacrificio"? (b) Se recubre un objeto de hierro con un revestimiento de cobalto para protegerlo contra la corrosión. ¿Protege el cobalto el hierro por protección catódica? Explique su respuesta.

### Electrólisis; trabajo eléctrico

20.73 (a) ¿Qué es la *electrólisis*? (b) ¿Son termodinámicamente espontáneas las reacciones de electrólisis? Explique su respuesta. (c) ¿Qué proceso se lleva a cabo en el ánodo durante la electrólisis de NaCl fundido?

20.74 (a) ¿Qué es una *celda electrolítica*? (b) El borne negativo de una fuente de voltaje está conectado a un electrodo de una celda electrolítica. ¿Es este electrodo el ánodo o el cá-

todo de la celda? Explique su respuesta. (c) La electrólisis de agua se suele llevar a cabo agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico al agua. ¿Cuál es la función del ácido sulfúrico?

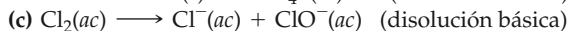
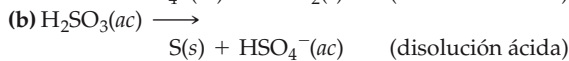
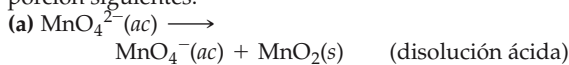
20.75 (a) ¿Por qué se obtienen productos diferentes cuando se electroliza  $\text{MgCl}_2$  fundido y  $\text{MgCl}_2$  acuoso con electrodos inertes? (b) Prediga los productos en cada caso. (c) ¿Cuál es la fem mínima que se requiere en cada caso?



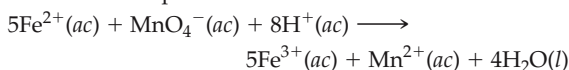
- 20.76 (a) ¿Cuáles son las medias reacciones esperadas en cada electrodo cuando se electroliza  $\text{AlBr}_3$  fundido con electrodos inertes? (b) ¿Cuáles son las medias reacciones esperadas al electrolizar  $\text{AlBr}_3$  acuoso? (c) ¿Cuál es la fem mínima que se requiere en cada caso?
- 20.77 Dibuje una celda para electrolizar  $\text{CuCl}_2$  acuoso con electrodos inertes. Indique los sentidos en los que se desplazan los iones y los electrones. Proporcione las reacciones de electrodo y rotule el ánodo y el cátodo, indicando cuál está conectado a cuál borne de la fuente de voltaje.
- 20.78 Dibuje una celda para electrolizar  $\text{HBr}$  acuoso con electrodos de cobre. Proporcione las reacciones de electrodo y rotule el ánodo y el cátodo. Calcule el voltaje aplicado mínimo que se requiere para que haya electrólisis, suponiendo condiciones estándar.
- 20.79 (a) Se electroliza una disolución de  $\text{Cr}^{3+}(ac)$  empleando una corriente de 7.75 A. ¿Qué masa de  $\text{Cr}(s)$  se habrá depositado al cabo de 1.50 días? (b) ¿Qué amperaje se requiere para depositar 0.250 mol de  $\text{Cr}$  de una disolución de  $\text{Cr}^{3+}$  en un periodo de 8.00 h?
- 20.80 Se puede obtener magnesio metálico por electrólisis de  $\text{MgCl}_2$  fundido. (a) ¿Qué masa de  $\text{Mg}$  se forma al hacer pasar una corriente de 5.25 A a través de  $\text{MgCl}_2$  fundido durante 2.50 días? (b) ¿Cuántos minutos son necesarios para depositar 10.00 g de  $\text{Mg}$  a partir de  $\text{MgCl}_2$  fundido empleando una corriente de 3.50 A?
- 20.81 (a) En la electrólisis de  $\text{NaCl}$  acuoso, ¿cuántos litros de  $\text{Cl}_2(g)$  (a TPN) genera una corriente de 15.5 A en un periodo de 75.0 min? (b) ¿Cuántos moles de  $\text{NaOH}(ac)$  se forman en la disolución en este periodo?
- 20.82 (a) ¿Cuántos segundos toma producir 5.0 L de  $\text{H}_2$ , medidos a 725 torr y  $23^\circ\text{C}$ , por electrólisis de agua con una corriente de 1.5 A? (b) ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se producen al mismo tiempo?
- 20.83 Cierta celda voltaica se basa en la reacción siguiente:
- $$\text{Sn}(s) + \text{I}_2(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac) + 2\text{I}^-(ac)$$
- En condiciones estándar, ¿cuál es el trabajo eléctrico máximo, en joules, que la celda puede realizar si se consumen 0.850 mol de  $\text{Sn}$ ?
- 20.84 Considere la celda voltaica que se ilustra en la figura 20.5, la cual se basa en la reacción de celda
- $$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Cu}(s)$$
- En condiciones estándar, ¿cuál es el trabajo eléctrico máximo, en joules, que la celda puede realizar si se depositan 50.0 g de cobre?
- 20.85 (a) Calcule la masa de  $\text{Li}$  formada por electrólisis de  $\text{LiCl}$  por una corriente de  $7.5 \times 10^4$  A que fluye durante un periodo de 24 h. Suponga que la eficiencia de la celda electrolítica es de 85%. (b) ¿Cuánta energía requiere esta electrólisis por mol de  $\text{Li}$  formado, si la fem aplicada es de +7.5 V?
- 20.86 Se produce calcio elemental por electrólisis de  $\text{CaCl}_2$  fundido. (a) ¿Qué masa de calcio produce este proceso cuando se aplica una corriente de  $6.5 \times 10^3$  A durante 48 h? Suponga que la celda electrolítica tiene una eficiencia de 68%. (b) ¿Cuánta energía requiere en total esta electrólisis si la fem aplicada es de +5.00 V?

## Ejercicios adicionales

20.87 Una reacción de *desproporción* es una reacción de oxidación-reducción en la que una misma sustancia se oxida y se reduce. Complete y balancee las reacciones de desproporción siguientes:



20.88 La siguiente reacción de oxidación-reducción en disolución ácida es espontánea:

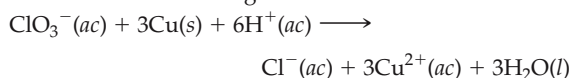


Se vierte en un vaso de precipitados una disolución que contiene  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y en otro, una disolución de  $\text{FeSO}_4$ . y se vierten juntas. Se coloca una laminilla de aluminio en cada disolución, y se conectan ambas soluciones mediante un alambre que pasa por un voltímetro. (a) Dibuje la celda indicando el ánodo y el cátodo, el sentido en el que se desplazan los electrones a lo largo del circuito externo, y el sentido en el que migran los iones a través de las disoluciones. (b) Bosqueje el proceso que tiene lugar en el nivel atómico en la superficie del ánodo. (c) Calcule la fem de la celda en condiciones estándar. (d) Calcule la fem de la celda a 298 K cuando las concentraciones son las siguientes:  $\text{pH} = 0.0$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ ,  $[\text{MnO}_4^-] = 1.50 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$ .

20.89 Una forma abreviada común de representar una celda voltaica consiste en enumerar sus componentes como sigue:

ánodo|disolución anódica||disolución catódica|cátodo

Una línea vertical doble representa un puente salino o una barrera porosa. Una línea vertical individual representa un cambio de fase de sólido a disolución. (a) Escriba la media reacción y la reacción global de celda representadas por  $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$ ; dibuje la celda. (b) Escriba las medias reacciones y la reacción global de celda representadas por  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{H}^+|\text{H}_2$ ; dibuje la celda. (c) Empleando la notación antes descrita, represente una celda basada en la reacción siguiente:



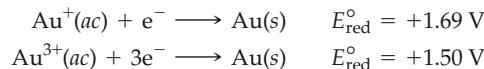
Se utiliza  $\text{Pt}$  como electrodo inerte en contacto con el  $\text{ClO}_3^-$  y el  $\text{Cl}^-$ . Dibuje la celda.

20.90 Se construye una celda voltaica a partir de dos medias celdas. La primera contiene un electrodo de  $\text{Cd}(s)$  inmerso en una disolución 1 M de  $\text{Cd}^{2+}(ac)$ . La otra contiene un electrodo de  $\text{Rh}(s)$  en una disolución 1 M de  $\text{Rh}^{3+}(ac)$ . El potencial de celda global es de +1.20 V, y durante el funcionamiento de la celda la concentración de la disolución de  $\text{Rh}^{3+}(ac)$  disminuye y la masa del electrodo de  $\text{Rh}$  aumenta. (a) Escriba una ecuación balanceada de la reacción global de la celda. (b) ¿Cuál electrodo es el ánodo, y cuál el cátodo? (c) ¿Cuál es el potencial estándar de reducción de la reducción de  $\text{Rh}^{3+}(ac)$  a  $\text{Rh}(s)$ ? (d) ¿Cuál es el valor del  $\Delta G^\circ$  de la reacción de la celda?

20.91 Prediga si las reacciones siguientes serán espontáneas en disolución ácida y en condiciones estándar: (a) oxidación de  $\text{Sn}$  a  $\text{Sn}^{2+}$  con  $\text{I}_2$  (se forma  $\text{I}^-$ ); (b) reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}$

con  $I^-$  (se forma  $I_2$ ); (c) reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  con  $H_2O_2$ ; (d) reducción de  $Cu^{2+}$  a  $Cu$  con  $Sn^{2+}$  (se forma  $Sn^{4+}$ ).

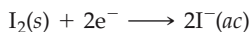
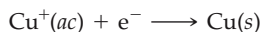
- [20.92] El oro existe en dos estados de oxidación positivos comunes: +1 y +3. Los potenciales estándar de reducción de estos estados de oxidación son



(a) ¿Permiten estos datos explicar por qué el oro no se empaña en el aire? (b) Sugiera varias sustancias que serían agentes oxidantes lo suficientemente fuertes para oxidar el oro metálico. (c) ¿Se desproporcionaría espontáneamente (véase el Ejercicio 20.87) el  $Au^+(ac)$  en  $Au^{3+}(ac)$  y  $Au(s)$ ? (d) Con base en sus respuestas a los incisos (b) y (c), prediga el resultado de hacer reaccionar oro metálico con flúor gaseoso.

- 20.93 Se construye una celda voltaica a partir de una media celda de  $Ni^{2+}(ac)$ - $Ni(s)$  y una de  $Ag^+(ac)$ - $Ag(s)$ . La concentración inicial de  $Ni^{2+}(ac)$  en la media celda de  $Ni^{2+}$ - $Ni$  es  $[Ni^{2+}] = 0.0100 \text{ M}$ . El voltaje de celda inicial es de +1.12 V. (a) Con base en datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar de esta celda voltaica. (b) ¿Aumenta o disminuye la concentración de  $Ni^{2+}(ac)$  cuando la celda funciona? (c) ¿Cuál es la concentración inicial de  $Ag^+(ac)$  en la media celda de  $Ag^+$ - $Ag$ ?

- [20.94] Se construye una celda voltaica que emplea las siguientes reacciones de media celda:



La celda funciona a 298 K con  $[Cu^+] = 2.5 \text{ M}$  y  $[I^-] = 3.5 \text{ M}$ .

(a) Determine el  $E$  de la celda con estas concentraciones. (b) ¿Cuál electrodo es el ánodo de la celda? (c) ¿Es la respuesta al inciso (b) la misma que si la celda funcionara en condiciones estándar? (d) Si  $[Cu^+]$  fuese igual a  $1.4 \text{ M}$ , ¿a qué concentración de  $I^-$  tendría la celda un potencial de cero?

- 20.95 Con base en los potenciales estándar de reducción del apéndice E, calcule la constante de equilibrio a 298 K de la desproporción del ion cobre(I).

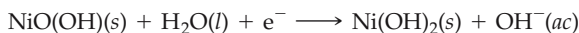


- 20.96 Las baterías alcalinas rectangulares ordinarias de 9-V que se usan en muchos aparatos portátiles se basan en las mismas reacciones de electrodo que las baterías alcalinas de tamaño D de 1.5-V. ¿Qué se concluye acerca de la construcción interna de la batería de 9-V en comparación con la batería de 1.5-V?

- 20.97 (a) Escriba las reacciones de la carga y la descarga de una batería recargable de níquel y cadmio. (b) Dados los potenciales estándar de reducción siguientes, calcule la fem estándar de la celda:



$$E_{red}^\circ = -0.76 \text{ V}$$



$$E_{red}^\circ = +0.49 \text{ V}$$

(c) Una celda voltaica de nicad representativa genera una fem de +1.30 V. ¿Por qué hay una diferencia entre este valor y el que se calculó en el inciso (b)?

- 20.98 Se suele recubrir el hierro con una capa fina de estaño para prevenir la corrosión. (a) Con base en potenciales de electrodo, determine si el estaño brinda protección catódica al hierro. (b) ¿Qué cabe suponer que sucederá si el revestimiento de estaño del hierro se rompe en presencia de aire y agua?

(b) ¿Qué cabe suponer que sucederá si el revestimiento de estaño del hierro se rompe en presencia de aire y agua?

- 20.99 Si se propusiera usted aplicar un pequeño potencial a un barco de acero que flota en el agua como medio para inhibir la corrosión, ¿aplicaría una carga positiva o una negativa? Explique.

- 20.100 La cita siguiente se tomó de un artículo que trata la corrosión de materiales electrónicos: "El dióxido de azufre, sus productos de oxidación ácidos y la humedad han sido claramente establecidos como las causas principales de la corrosión de muchos metales al aire libre." Tomando el Ni como ejemplo, explique por qué los factores citados influyen en la rapidez de corrosión. Escriba ecuaciones químicas para ilustrar sus argumentos. [Nota: El  $NiO(s)$  es soluble en disolución ácida.]

- 20.101 Dos alambres de una batería se ensayan con un trozo de papel filtro humedecido con una disolución de  $NaCl$  que contiene fenolftaleína, un indicador ácido-base que es incoloro en ácido y rosado en base. Cuando los alambres tocan el papel separados por una distancia de unos 2 cm, el alambre de la derecha produce una coloración rosa en el papel filtro, y el de la izquierda no produce ninguna. ¿Cuál alambre está conectado al borne positivo de la batería? Explique su respuesta.

- [20.102] (a) ¿Cuántos coulomb se necesitan para depositar electrolíticamente una capa de cromo metálico de 0.25 mm de espesor sobre un parachoques de auto con un área total de  $0.32 \text{ m}^2$  a partir de una disolución que contiene  $CrO_4^{2-}$ ? La densidad del cromo metálico es de  $7.20 \text{ g/cm}^3$ . (b) ¿Qué flujo de corriente se necesita para este cromado si se desea recubrir el parachoques en 10.0 s? (c) Si la fuente externa tiene una fem de +6.0 V y la eficiencia de la celda electrolítica es del 65%, ¿cuánta energía eléctrica se gasta en cromar el parachoques?

- 20.103 Se desea obtener el elemento iridio por electrólisis de un halogenuro fundido del elemento. El paso una corriente de 3.20 A durante un periodo de 40.0 min forma 4.57 g de In. ¿Cuál es el estado de oxidación del indio en el halogenuro fundido?

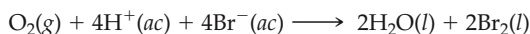
- 20.104 (a) ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que una batería de plomo y ácido de 6-V de un carrito de golf puede realizar si su capacidad nominal es de 300 A-h? (b) Cite algunas de las razones por las que nunca se realiza esta cantidad de trabajo.

- [20.105] Hace algunos años se hizo una singular propuesta para sacar a la superficie el *Titanic*. El plan incluía colocar pontones dentro del barco mediante una embarcación del tipo de los submarinos controlada desde la superficie. Los pontones contendrían cátodos y se llenarían de hidrógeno gaseoso formado por electrólisis del agua. Se ha estimado que se necesitarían alrededor de  $7 \times 10^8 \text{ mol}$  de  $H_2$  para proporcionar la flotación suficiente para alzar el barco [Journal of Chemical Education, 50, 61, (1973)]. (a) ¿Cuántos coulomb de carga eléctrica se necesitarían? (b) ¿Cuál es el voltaje mínimo que se requiere para generar  $H_2$  y  $O_2$  si la presión de los gases a la profundidad de los restos (5.2 km) es de 300 atm? (c) ¿Cuál es la energía eléctrica mínima que se requiere para sacar a flote el *Titanic* por electrólisis? (d) ¿Cuál es el costo mínimo de la energía eléctrica que se requiere para generar el  $H_2$  necesario, si cuesta 23¢ de dólar por kilowatt-hora generar electricidad localmente?

## Ejercicios integradores

**20.106** El cobre se disuelve en ácido nítrico concentrado con desprendimiento de  $\text{NO}(\text{g})$ , el cual se oxida en seguida a  $\text{NO}_2(\text{g})$  en el aire (Figura 1.11). En cambio, el cobre no se disuelve en ácido clorhídrico concentrado. Explique estas observaciones con base en los potenciales estándar de reducción de la tabla 20.1.

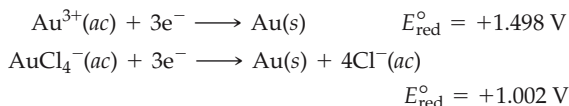
**20.107** En condiciones estándar, la reacción siguiente es espontánea a  $25^\circ\text{C}$ :



¿Será espontánea la reacción si se ajusta la  $[\text{H}^+]$  mediante un amortiguador compuesto de ácido benzoico ( $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ )  $0.10\text{ M}$  y benzoato de sodio ( $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ )  $0.12\text{ M}$ ?

**20.108** Considere la oxidación general de una especie A en disolución:  $\text{A} \longrightarrow \text{A}^+ + \text{e}^-$ . En ocasiones se emplea el término “potencial de oxidación” para describir la facilidad con la que la especie A se oxida: cuanto más fácil de oxidar es una especie, tanto más grande es su potencial de oxidación. (a) ¿Cuál es la relación entre el potencial estándar de reducción de A y el potencial estándar de reducción de  $\text{A}^+$ ? (b) ¿Cuál de los metales enumerados en la tabla 4.5 tiene el potencial de oxidación más grande? ¿Y cuál tiene el más pequeño? (c) En una serie de sustancias, la tendencia del potencial de oxidación suele guardar relación con la tendencia de la energía de la primera ionización. Explique por qué es razonable esta relación.

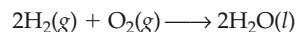
**[20.109]** Como se vio en el recuadro de “Una perspectiva más detallada” de la sección 4.4, el oro metálico se disuelve en agua regia, una mezcla de los ácidos clorhídrico y nítrico concentrados. Los potenciales estándar de reducción siguientes son importantes en la química del oro:



(a) Use medias reacciones para escribir una ecuación balanceada de la reacción entre Au y ácido nítrico para producir  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{NO}(\text{g})$ , y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿Es espontánea esta reacción? (b) Use medias reacciones para escribir una ecuación balanceada de la reacción entre Au y ácido clorhídrico para producir  $\text{AuCl}_4^-(\text{ac})$  y  $\text{H}_2(\text{g})$ , y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿Es espontánea esta reacción? (c) Use medias reacciones para escribir una ecuación balanceada de la reacción entre Au y agua regia para producir  $\text{AuCl}_4^-(\text{ac})$  y  $\text{NO}(\text{g})$ , y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿Es espontánea esta reacción en condiciones estándar? (d) Con base en la ecuación de Nernst, explique por qué el agua regia, preparada con ácidos clorhídrico y nítrico *concentrados*, es capaz de disolver el oro.

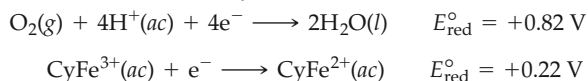
**20.110** Cierta celda voltaica se basa en medias celdas de  $\text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag}(\text{s})$  y  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})/\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ . (a) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? (b) ¿Cuál reacción se lleva a cabo en el cátodo, y cuál en el ánodo de la celda? (c) Con base en valores de  $S^\circ$  del apéndice C y la relación entre potencial de celda y cambio de energía libre para predecir si el potencial estándar de la celda aumenta o disminuye cuando la temperatura se eleva arriba de  $25^\circ\text{C}$ .

**20.111** El hidrógeno gaseoso tiene potencial como combustible limpio en su reacción con oxígeno. La reacción pertinente es



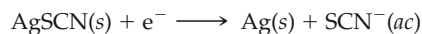
Considere dos formas posibles de utilizar esta reacción como fuente de energía eléctrica: (i) el hidrógeno y el oxígeno gaseosos se combinan y se utilizan para impulsar un generador, de modo muy semejante al uso que se da actualmente a la hulla en la industria termoeléctrica; (ii) el hidrógeno y el oxígeno gaseosos se utilizan para generar electricidad directamente por medio de celdas de combustible que funcionan a  $85^\circ\text{C}$ . (a) Calcule el  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta S^\circ$  de la reacción anterior con base en datos del apéndice C. Supondremos que estos valores no cambian en grado apreciable con la temperatura. (b) Con base en los valores del inciso (a), ¿qué tendencia es de esperar con respecto a la magnitud del  $\Delta G$  de la reacción anterior al aumentar la temperatura? (c) ¿Cuál es la trascendencia del cambio de magnitud del  $\Delta G$  con la temperatura con respecto a la utilidad del hidrógeno como combustible (recuerde la ecuación 19.19)? (d) Con base en el presente análisis, ¿cuál método sería más eficiente, el de combustión o el de celdas de combustible, para generar energía eléctrica a partir de hidrógeno?

**20.112** El citocromo, una complicada molécula que representaremos como  $\text{CyFe}^{2+}$ , reacciona con el aire que respiramos para suministrar la energía necesaria para sintetizar trifosfato de adenosina (ATP) como fuente de energía para impulsar otras reacciones.  $\infty$  (Sección 19.7) A pH 7.0, los siguientes potenciales de reducción corresponden a esta oxidación del  $\text{CyFe}^{2+}$ :



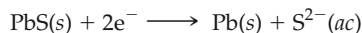
(a) ¿Cuál es el  $\Delta G$  de la oxidación de  $\text{CyFe}^{2+}$  con aire? (b) Si la síntesis de  $1.00\text{ mol}$  de ATP a partir de difosfato de adenosina (ADP) requiere un  $\Delta G$  de  $37.7\text{ kJ}$ , ¿cuántos moles de ATP se sintetizan por mol de  $\text{O}_2$ ?

**[20.113]** El potencial estándar de la reducción de  $\text{AgSCN}(\text{s})$  es de  $+0.0895\text{ V}$ .



Con base en este valor y en el potencial de electrodos del  $\text{Ag}^+(\text{ac})$ , calcule la  $K_{\text{ps}}$  del  $\text{AgSCN}$ .

**[20.114]** El valor de la  $K_{\text{ps}}$  del  $\text{PbS}(\text{s})$  es de  $8.0 \times 10^{-28}$ . Con base en este valor, y junto con un potencial de electrodo del apéndice E, determine el valor del potencial estándar de reducción de la reacción



**[20.115]** Un medidor de pH (Figura 16.6) emplea una celda voltaica cuyo potencial de celda es muy sensible al pH. Se puede construir un medidor de pH simple (aunque poco práctico) con dos electrodos de hidrógeno: un electrodo estándar de hidrógeno (Figura 20.10) y un electrodo de hidrógeno (con una presión de  $1\text{ atm}$  de  $\text{H}_2$  gaseoso) inmerso en la disolución de pH desconocido. Las dos medias celdas se conectan mediante un puente salino o un disco de vidrio poroso. (a) Dibuje la celda que se ha descrito. (b) Escriba las reacciones de media celda de esta celda, y calcule la fem estándar. (c) ¿Cuál es el pH de la disolución de la media celda que tiene el electrodo estándar de hidrógeno? (d) ¿Cuál es la fem de celda cuando el pH de la disolución problema

- es de 5.0? (e) ¿Qué precisión tendría que tener un voltímetro para detectar un cambio de pH de 0.01 unidades de pH?
- 20.116** Si se electrolizan 0.500 L de una disolución 0.600 M de  $\text{SnSO}_4(ac)$  durante un periodo de 25.00 min empleando una corriente de 4.50 A y electrodos inertes, ¿cuál es la concentración final que resta de cada ion en la disolución? (Suponga que el volumen de la disolución no cambia.)
- [20.117]** Una estudiante proyecta un amperímetro (un dispositivo para medir corriente eléctrica) que se basa en la electrólisis de agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica de magnitud desconocida a través del dispositivo durante 2.00 min, se recogen 12.3 mL de  $\text{H}_2(g)$  saturado de agua. La temperatura del sistema es de  $25.5^\circ\text{C}$ , y la presión atmosférica es de 768 torr. ¿Cuál es la magnitud de la corriente en A?



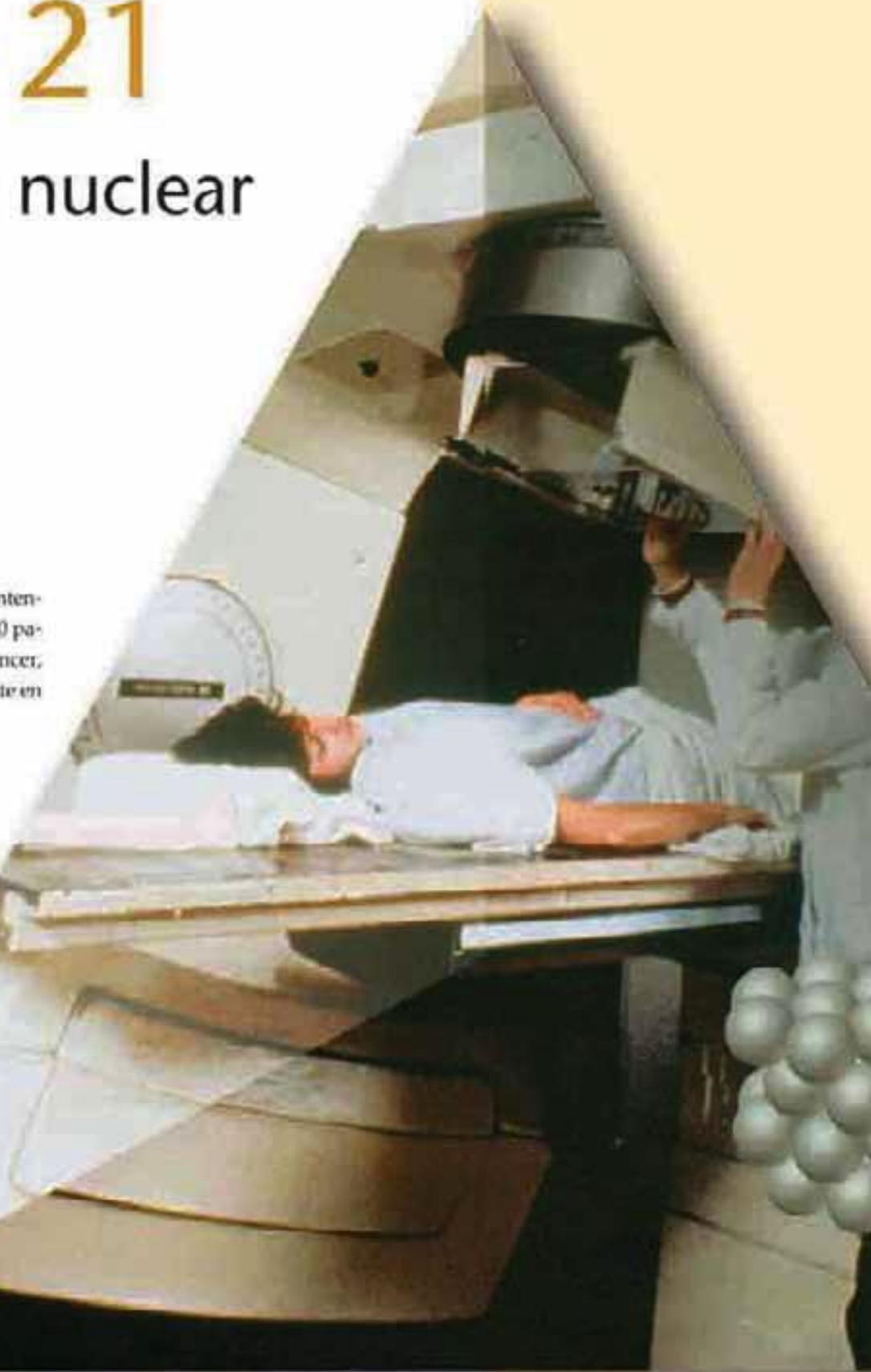
## Ejercicios con el CD-ROM

- 20.118** La oxidación de zinc con oxígeno molecular se muestra en el vídeo **Reacciones de oxidación-reducción—Parte I (Oxidation-Reduction Reactions—Part I, eCapítulo 20.1)**. (a) Escriba la ecuación de la reacción entre zinc y oxígeno. (b) Asigne estados de oxidación a cada elemento de cada lado de la ecuación. (c) ¿Es posible que haya oxidación sin oxígeno? Explique su respuesta.
- 20.119** En el ejercicio 20.25 se seleccionaron medias reacciones de una lista para construir celdas voltaicas con valores relativos y específicos de fem. La reacción que se muestra en el vídeo **Formación de cristales de plata (Formation of Silver Crystals, eCapítulo 20.2)** se puede representar con dos de las medias reacciones de la lista del ejercicio 20.25. (a) Escriba y balancee la ecuación de la reacción del vídeo. (b) ¿Cuál especie es el agente oxidante y cuál el agente reductor en esta reacción?
- 20.120** La segunda parte del vídeo **Reacciones de oxidación-reducción—Parte II (Oxidation-Reduction Reactions—Part II, eCapítulo 20.1)** ilustra la reacción que se lleva a cabo cuando se coloca zinc metálico en una disolución acuosa que contiene iones  $\text{Cu}^{2+}$ . En el vídeo **Celdas voltaicas I (Voltaic Cells I, eCapítulo 20.3)** se emplea la misma reacción para construir una celda voltaica. (a) Explique por qué la reacción tal como se representa en el vídeo **Reacciones de oxidación-reducción—Parte II (Oxidation-Reduction Reactions—Part II, eCapítulo 20.1)**, no se puede usar para generar un voltaje. (b) Bosqueje una celda voltaica basada en la reacción de Zn y Cu. Rotule y describa el propósito de cada componente de la celda.
- 20.121** En el vídeo **Química redox del hierro y el cobre (Redox Chemistry of Iron and Copper, eCapítulo 20.5)** se coloca un clavo de hierro en una disolución acuosa de sulfato de cobre. (a) Escriba la media reacción de la formación de la capa de cobre sobre el clavo. (b) ¿Se lleva a cabo otra media reacción en la disolución? En caso afirmativo, ¿cuál es? (c) ¿Cuál es el signo del  $\Delta G$  del proceso global que se lleva a cabo?
- 20.122** Se puede depositar electrolíticamente cromo metálico sobre un electrodo de cobre desde una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , como se muestra en el vídeo **Galvanoplastia (Electroplating, eCapítulo 20.9)**. (a) Escriba la media reacción de la reducción de ion dicromato a cromo metálico. (b) ¿Qué corriente habría que aplicar durante 15 minutos para depositar 0.75 g de cromo metálico desde una disolución de  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

# Capítulo 21

## Química nuclear

En este equipo se utilizan los intensos rayos gamma del cobalto 60 para tratar diversos tipos de cáncer, enfocando la radiación ionizante en las células cancerosas.



- 21.1 Radiactividad
- 21.2 Patrones de estabilidad nuclear
- 21.3 Transmutaciones nucleares
- 21.4 Velocidades de desintegración radiactiva
- 21.5 Detección de la radiactividad
- 21.6 Cambios de energía en las reacciones nucleares
- 21.7 Fisión nuclear
- 21.8 Fusión nuclear
- 21.9 Efectos biológicos de la radiación

**A LO LARGO** de este texto nuestro foco de atención han sido las reacciones químicas, específicamente aquellas en las que los electrones desempeñan un papel predominante. En este capítulo consideraremos las *reacciones nucleares*, es decir, los cambios que sufre la materia cuyo origen está en el núcleo de un átomo. Cuando los núcleos cambian de modo espontáneo, emitiendo radiación, se dice que son **radiactivos**. Como veremos, hay además otros tipos de reacciones nucleares. La *química nuclear* es el estudio de las reacciones nucleares y de sus usos en el campo de la química.

La química nuclear influye en nuestra vida de diversas formas. Los elementos radiactivos se usan extensamente en medicina como herramientas de diagnóstico y como medio de tratamiento, en especial para el cáncer (Figura 21.1 ►). También son útiles para establecer los mecanismos de las reacciones químicas, para rastrear el movimiento de los átomos en los sistemas biológicos y para fechar piezas de interés histórico. Las reacciones nucleares se emplean tanto para generar electricidad como para crear armas de destrucción masiva. No obstante que en Estados Unidos ha disminuido la rapidez de crecimiento de la energía nucleoelectrónica, aún así ésta representa alrededor de 20% de la electricidad total que se genera. El uso de la energía nuclear y la eliminación de residuos radiactivos, sin embargo, son cuestiones sociales y políticas extremadamente polémicas. Debido a que estos temas evocan reacciones emocionales muy intensas, suele ser difícil separar los hechos de las opiniones a la hora de tomar decisiones racionales. Por consiguiente, es imperativo conocer en cierta medida las reacciones nucleares y los usos de las sustancias radiactivas.

## ► Lo que veremos ◀

- En este capítulo aprenderemos a describir las reacciones nucleares por medio de ecuaciones análogas a las ecuaciones químicas, donde las cargas y masas nucleares de los reactivos y productos están balanceadas.
- Descubriremos que los núcleos radiactivos se desintegran en general por la emisión de *radiaciones alfa*, *beta* o *gamma*.
- La estabilidad nuclear está determinada, en gran medida, por la *razón de neutrones a protones*. En el caso de los núcleos estables, esta relación aumenta con el número atómico, pues el aumento en el número de neutrones sobrepasa el número de protones.
- Todos los núcleos con 84 protones o más son radiactivos. Los núcleos pesados ganan estabilidad mediante una serie de desintegraciones nucleares que desemboca en un núcleo estable.
- Las *transmutaciones nucleares* son reacciones nucleares inducidas por el bombardeo de un núcleo por un neutrón o una partícula con carga acelerada (por ejemplo, una partícula alfa).
- Aprenderemos que las desintegraciones radiactivas son procesos cinéticos de primer orden que presentan vidas medias características. La desintegración de radioisótopos se utiliza para establecer la antigüedad de piezas y de formaciones geológicas.
- Los cambios de energía que ocurren en las reacciones nucleares guardan relación con los cambios de masa de acuerdo con la famosa ecuación de Einstein:  $E = mc^2$ . Las *energías de enlace de los núcleos* se establecen entre la diferencia de la masa nuclear y la suma de las masas de los nucleones de los cuales se componen.
- En una reacción de *fisión nuclear* un núcleo pesado se divide, por bombardeo nuclear, para formar dos o más núcleos producto, con desprendimiento de energía. Este tipo de reacción nuclear es la fuente de energía de las centrales nucleoelectricas.
- La *fusión nuclear* es resultado de la fusión de dos núcleos ligeros para formar un núcleo más estable y pesado.
- La radiación que se emite en las reacciones nucleares tiene el potencial para dañar los tejidos biológicos. En los animales, los rayos alfa, beta y gamma producen daños capaces de provocar cáncer y otras enfermedades.



▲ **Figura 21.1** La radiación de radioisótopos como el cobalto 60 o de otras fuentes de radiación de alta energía se utiliza para tratar el cáncer.

## 21.1 Radiactividad

Para comprender las reacciones nucleares debemos repasar y profundizar en algunas de las ideas presentadas en la Sección 2.3. Primero, recordemos que son dos las partículas subatómicas que residen en el núcleo: el *protón* y el *neutrón*. Nos referiremos a estas partículas como **nucleones**. Además, recuerde que todos los átomos de un elemento en particular tienen el mismo número de protones; este número es el *número atómico* del elemento. Los átomos de un elemento dado pueden tener, no obstante, diferentes *números de masa*; el número de masa es el número de nucleones presentes en el núcleo. Los átomos con un mismo número atómico pero con diferentes números de masa se conocen como *isótopos*.

Los diferentes isótopos de un elemento se distinguen por su número de masa. Por ejemplo, los tres isótopos del uranio presentes en la naturaleza son uranio 234, uranio 235 y uranio 238, donde los sufijos numéricos representan el número de masa. Estos isótopos también se designan, empleando símbolos químicos, como  ${}^{234}_{92}\text{U}$ ,  ${}^{235}_{92}\text{U}$ , y  ${}^{238}_{92}\text{U}$ . El superíndice es el número de masa; el subíndice es el número atómico.

Los diversos isótopos se encuentran en la naturaleza en diferente abundancia. Por ejemplo, 99.3% del uranio presente en la naturaleza es uranio 238, 0.7% es uranio 235, y sólo hay trazas de uranio 234. Los distintos núcleos también tienen diferente estabilidad. De hecho, las propiedades nucleares de un átomo dependen del número de protones y neutrones presentes en su núcleo. Recuerde que un *núclido* es un núcleo con un número específico de protones y neutrones. (Sección 2.3) Los núcleos radiactivos se llaman **radionúclidos**, y los átomos que contienen estos núcleos se conocen como **radioisótopos**.

### Ecuaciones nucleares

La inmensa mayoría de los núcleos presentes en la naturaleza son estables y permanecen intactos indefinidamente. Los radionúclidos, en cambio, son inestables y emiten espontáneamente partículas y radiación electromagnética. La emisión de radiación es una de las formas en que un núcleo inestable se transforma en uno más estable con menos energía. La radiación emitida es la portadora del exceso de energía. El uranio 238, por ejemplo, es radiactivo y sufre una reacción nuclear en la que se emiten espontáneamente núcleos de helio 4. Las partículas de helio 4 se conocen como **partículas alfa**, y una corriente de estas partículas recibe el nombre de *radiación alfa*. Cuando un núcleo de uranio 238 pierde una partícula alfa, el fragmento restante tiene un número atómico de 90 y un número de masa de 234; por tanto, es un núcleo de torio 234. Esta reacción se representa mediante la *ecuación nuclear* siguiente:



Cuando un núcleo se descompone espontáneamente de esta forma, se dice que se ha desintegrado, o que ha sufrido una *desintegración radiactiva*. Debido a que en esta reacción interviene una partícula alfa, los científicos también describen el proceso como una desintegración alfa.

En la ecuación 21.1 la suma de los números de masa es la misma en ambos lados de la ecuación ( $238 = 234 + 4$ ). De modo análogo, la suma de los números atómicos es igual en ambos lados de la ecuación ( $92 = 90 + 2$ ). En todas las ecuaciones nucleares los números de masa y los números atómicos deben estar balanceados.

En esencia, las propiedades radiactivas del núcleo son independientes del estado de combinación química del átomo. Al escribir ecuaciones nucleares, por consiguiente, no nos interesa la forma química del átomo en el que reside el núcleo. No importa si se trata del átomo en forma de un elemento o de uno de sus compuestos.

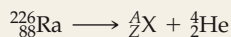
#### EJERCICIO TIPO 21.1

¿Qué producto se forma cuando se desintegra el radio 226?

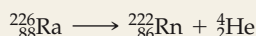
#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide identificar el núcleo que se forma cuando el radio 226 pierde una partícula alfa. La mejor forma de hacerlo es escribir una reacción nuclear balanceada que corresponda al proceso.

**Resolución:** La tabla periódica o una lista de elementos muestra que el número atómico del radio es 88. El símbolo químico completo del radio 226 es, por tanto,  ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ . Una partícula alfa es un núcleo de helio 4, de modo que su símbolo es  ${}^4_2\text{He}$  (a veces se escribe como  ${}^4_2\alpha$ ). La partícula alfa es un producto de la reacción nuclear; por tanto, la ecuación tiene la forma siguiente:



donde  $A$  es el número de masa del núcleo producto y  $Z$  es su número atómico. Los números de masa y los números atómicos deben estar balanceados, así que  $226 = A + 4$  y  $88 = Z + 2$ . Por consiguiente,  $A = 222$  y  $Z = 86$ . Una vez más, la tabla periódica nos dice que el elemento con  $Z = 86$  es el radón (Rn). El producto, por tanto, es  ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ , y la ecuación nuclear es



### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuál es el elemento que forma plomo 208 por desintegración alfa?

**Respuesta:**  ${}^{212}_{84}\text{Po}$

## Tipos de desintegración radiactiva

Las tres clases más comunes de desintegración radiactiva son la radiación alfa ( $\alpha$ ), la beta ( $\beta$ ) y la gamma ( $\gamma$ ). La tabla 21.1 ▼ resume algunas de las propiedades importantes de estos tipos de radiación. Como ya se ha explicado, la radiación alfa consiste en una corriente de núcleos de helio 4 conocidos como partículas alfa, y que se denotan como  ${}^4_2\text{He}$  o  ${}^4_2\alpha$ .

**TABLA 21.1** Propiedades de la radiación alfa, beta y gamma

Propiedad	Tipo de radiación		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Carga	2+	1-	0
Masa	$6.64 \times 10^{-24}$ g	$9.11 \times 10^{-28}$ g	0
Poder relativo de penetración	1	100	10,000
Naturaleza de la radiación	Núcleos de ${}^4_2\text{He}$	Electrones	Fotones de alta energía

La radiación beta consiste en corrientes de **partículas beta**, que son electrones de alta velocidad emitidos por un núcleo inestable. Las partículas beta se representan en las ecuaciones nucleares mediante el símbolo  ${}^0_{-1}\text{e}$  o a veces  ${}^0_{-1}\beta$ . El superíndice cero indica que la masa del electrón es extremadamente pequeña en comparación con la de un nucleón. El subíndice  $-1$  representa la carga negativa de la partícula, que es opuesta a la del protón. El yodo 131 es un isótopo que se desintegra por emisión beta:



En la ecuación 21.2 la desintegración beta aumenta el número atómico de 53 a 54. La emisión beta es equivalente a la conversión de un neutrón ( ${}^1_0\text{n}$ ) en un protón ( ${}^1_1\text{p}$  o  ${}^1_1\text{H}$ ), la cual incrementa el número atómico en 1:



El simple hecho de que un electrón sea expulsado del núcleo, sin embargo, no debe hacernos pensar que el núcleo está compuesto de estas partículas, así como tampoco pensamos que un fósforo está compuesto de chispas simplemente porque las despiende al frotarlo. El electrón comienza a existir sólo cuando el núcleo experimenta una reacción nuclear.

La **radiación gamma** (o rayos gamma) consiste en fotones de alta energía (es decir, radiación electromagnética de longitud de onda muy corta). La radiación gamma no cambia ni el número atómico ni el número de masa de un núcleo, y se representa como  ${}^0_0\gamma$ , o simplemente  $\gamma$ . Casi siempre acompaña a otra emisión radiactiva porque representa la energía que se pierde cuando los nucleones restantes se reorganizan para formar arreglos más estables. En general, los rayos gamma no se escriben en las ecuaciones nucleares.



Ejercicios con el CD-ROM  
Separación de rayos alfa,  
beta y gamma  
(Separation of Alpha, Beta, and  
Gamma Rays)



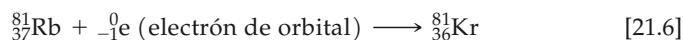
Otros dos tipos de desintegración radiactiva son la emisión de positrones y la captura de electrones. Un **positrón** es una partícula que tiene la misma masa que un electrón pero carga opuesta.\* El positrón se representa como  ${}^0_1\text{e}$ . El isótopo carbono 11 se desintegra por emisión de positrones:



La emisión de positrones reduce el número atómico de 6 a 5. El efecto de la emisión de un positrón es convertir un protón en un neutrón, con lo cual el número atómico del núcleo disminuye en 1:



La **captura de electrones** es la captura por parte del núcleo de un electrón de la nube electrónica que rodea al núcleo. El rubidio 81 se desintegra de esta manera, como se muestra en la ecuación 21.6:



Debido a que el electrón se consume en vez de formarse en el proceso, se escribe en el lado de los reactivos de la ecuación. La captura de electrones, al igual que la emisión de positrones, tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón:



La tabla 21.2 ◀ resume los símbolos que se emplean para representar las diversas partículas elementales que es común encontrar en las reacciones nucleares.

**TABLA 21.2** Partículas comunes en la desintegración radiactiva y en las transformaciones nucleares

Partícula	Símbolo
Neutrón	${}^1_0\text{n}$
Protón	${}^1_1\text{H}$ o ${}^1_1\text{p}$
Electrón	${}^0_{-1}\text{e}$
Partícula alfa	${}^4_2\text{He}$ o $\frac{4}{2}\alpha$
Partícula beta	${}^0_{-1}\text{e}$ o ${}^0_{-1}\beta$
Positrón	${}^0_1\text{e}$

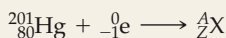
### EJERCICIO TIPO 21.2

Escriba las ecuaciones nucleares de los procesos siguientes: (a) la captura de un electrón por el mercurio 201; (b) el torio 231 se desintegra para formar protactinio 231.

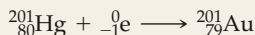
#### Solución

**Análisis y estrategia:** Es preciso escribir las ecuaciones nucleares balanceadas en las que las masas y cargas de los reactivos y los productos sean iguales. Conviene comenzar escribiendo los símbolos químicos completos de los núcleos y partículas de desintegración que se indican en el problema.

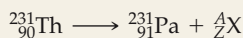
**Resolución:** (a) La información de la pregunta se resume como sigue:



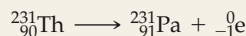
Puesto que los números de masa deben dar la misma suma en ambos lados de la ecuación,  $201 + 0 = A$ . Por tanto, el núcleo producto debe tener un número de masa de 201. Análogamente, el balanceo de los números atómicos da  $80 - 1 = Z$ . Por tanto, el número atómico del núcleo producto debe ser 79, el cual corresponde al oro (Au):



(b) En este caso es necesario establecer qué tipo de partícula se emite en el curso de la desintegración radiactiva:

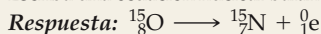


A partir de  $231 = 231 + A$  y  $90 = 91 + Z$ , se deduce que  $A = 0$  y  $Z = -1$ . De acuerdo con la tabla 21.2, la partícula con estas características es la partícula beta (electrón). Por tanto, escribiremos lo siguiente:



### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba una ecuación nuclear balanceada de la reacción en la que el oxígeno 15 emite positrones.



\* El positrón tiene una vida muy breve porque se aniquila cuando choca con un electrón y produce rayos gamma:  ${}^0_1\text{e} + {}^0_{-1}\text{e} \longrightarrow 2{}^0_0\gamma$ .

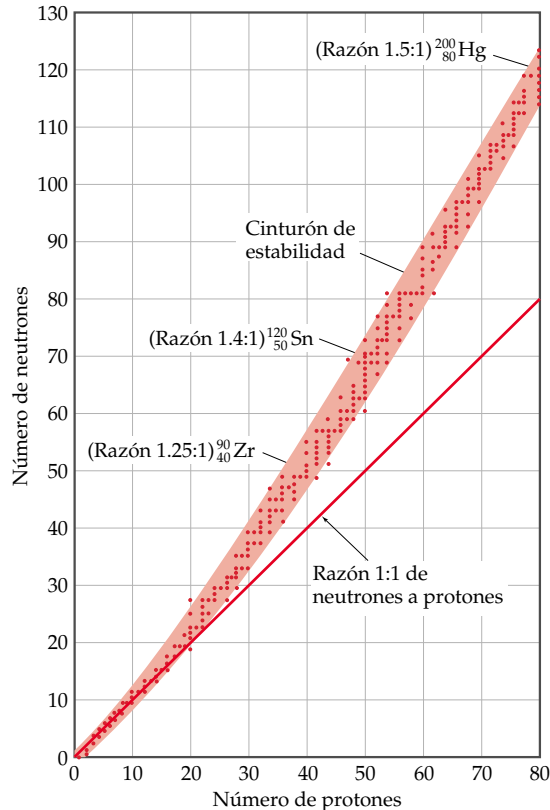
## 21.2 Patrones de estabilidad nuclear

La estabilidad de un núcleo en particular depende de diversos factores, y no hay una regla única que permita predecir si un núcleo específico es radiactivo y cómo se podría desintegrar. Sin embargo, hay varias observaciones empíricas que ayudan a predecir la estabilidad de un núcleo.

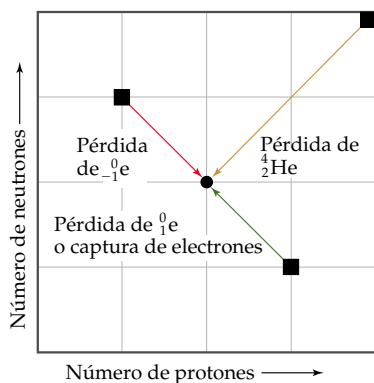
### Relación de neutrones a protones

Puesto que las cargas iguales se repelen mutuamente, quizá parezca sorprendente que un gran número de protones pueda residir dentro del reducido volumen del núcleo. A distancias cortas, sin embargo, existe entre los nucleones una intensa fuerza de atracción, llamada *interacción nuclear fuerte*. Los neutrones participan íntimamente en esta fuerza de atracción. Todos los núcleos con dos o más protones contienen neutrones. Cuantos más protones están empaquetados en el núcleo, tantos más neutrones se necesitan para mantenerlo unido. Los núcleos estables de número atómico pequeño (hasta alrededor de 20) tienen aproximadamente el mismo número de neutrones que de protones. En los núcleos de número atómico mayor, el número de neutrones sobrepasa el de protones. De hecho, el número de neutrones necesario para crear un núcleo estable aumenta con más rapidez que el número de protones, como se muestra en la figura 21.2 ▼. Por tanto, la razón de neutrones a protones de los núcleos estables aumenta al incrementarse el número atómico.

La banda de color de la figura 21.2 es el área dentro de la cual se encuentran todos los núcleos estables, y se conoce como *cinturón de estabilidad*. El cinturón de estabilidad termina en el elemento 83 (bismuto). *Todos los núcleos con 84 protones o más (número atómico  $\geq 84$ ) son radiactivos*. Por ejemplo, todos los isótopos de uranio, de número atómico 92, son radiactivos.



◀ **Figura 21.2** Gráfica del número de neutrones en función del número de protones de los núcleos estables. A medida que el número atómico aumenta, la razón de neutrones a protones de los núcleos estables también aumenta. Los núcleos estables se localizan en el área sombreada de la gráfica, conocida como el cinturón de estabilidad. En su mayoría, los núcleos radiactivos se hallan fuera de este cinturón.



▲ **Figura 21.3** Resultados de la emisión alfa ( ${}^4_2\text{He}$ ), la emisión beta ( ${}_{-1}^0\text{e}$ ), la emisión de positrones ( ${}^0_1\text{e}$ ), y la captura de electrones en el número de protones y neutrones de un núcleo. De izquierda a derecha o de abajo hacia arriba, cada cuadro representa un protón o un neutrón adicional, respectivamente. El movimiento en sentido inverso indica la pérdida de un protón o neutrón.

El tipo de desintegración radiactiva que experimenta un radionúclido en particular depende en gran medida de la relación de neutrones a protones comparada con las de los núcleos próximos a él dentro del cinturón de estabilidad. Cabe imaginar tres situaciones generales:

1. *Núcleos por encima del cinturón de estabilidad (relaciones de neutrones a protones grandes)*. Estos núcleos ricos en neutrones pueden reducir su relación y avanzar hacia el cinturón de estabilidad emitiendo una partícula beta. La emisión beta reduce el número de neutrones de un núcleo y aumenta el de protones, como se muestra en la ecuación 21.3.
2. *Núcleos por abajo del cinturón de estabilidad (razones de neutrones a protones pequeñas)*. Estos núcleos ricos en protones pueden aumentar su razón ya sea por emisión de positrones o por captura de electrones. Ambos tipos de desintegración aumentan el número de neutrones y reducen el de protones, como se muestra en las ecuaciones 21.5 y 21.7. La emisión de positrones es más común que la captura de electrones entre los núcleos más ligeros; sin embargo, la captura de electrones se torna cada vez más común a medida que la carga nuclear aumenta.
3. *Núcleos con número atómico  $\geq 84$* . Estos núcleos pesados, que se encuentran más allá del borde superior derecho del cinturón de estabilidad, tienden a emitir radiaciones alfa. La emisión de una partícula alfa reduce tanto el número de neutrones como el de protones en 2 unidades, con lo cual el núcleo se desplaza en diagonal hacia el cinturón de estabilidad.

Estas tres situaciones se resumen en la figura 21.3 ◀.

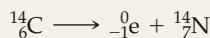
### EJERCICIO TIPO 21.3

Prediga el modo de desintegración del (a) carbono 14; (b) xenón 118.

#### Solución

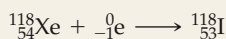
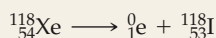
**Análisis y estrategia:** Se pide predecir las modalidades de desintegración de dos núcleos. Para ello se deben calcular las relaciones de neutrones a protones y comparar estos valores con los de núcleos que se encuentran dentro del cinturón de estabilidad de la figura 21.2.

**Resolución:** (a) El número atómico del carbono es 6. Por tanto, el carbono 14 tiene 6 protones y  $14 - 6 = 8$  neutrones, lo que da una razón de neutrones a protones de  $\frac{8}{6} = 1.3$ . Normalmente, los elementos de número atómico pequeño tienen núcleos estables con números aproximadamente iguales de neutrones y protones. Así pues, el carbono 14 tiene una razón de neutrones a protones grande, y es de esperar que se desintegre emitiendo una partícula beta:



Éste es en efecto el modo de desintegración que se observa en el carbono 14.

(b) El número atómico del xenón es 54. Por tanto, el xenón 118 tiene 54 protones y  $118 - 54 = 64$  neutrones, lo que representa una razón de neutrones a protones de  $\frac{64}{54} = 1.2$ . De acuerdo con la figura 21.2, los núcleos estables de esta región del cinturón de estabilidad muestran relaciones de neutrones a protones más grandes que el xenón 118. El núcleo puede aumentar esta razón ya sea emitiendo un positrón o capturando un electrón:



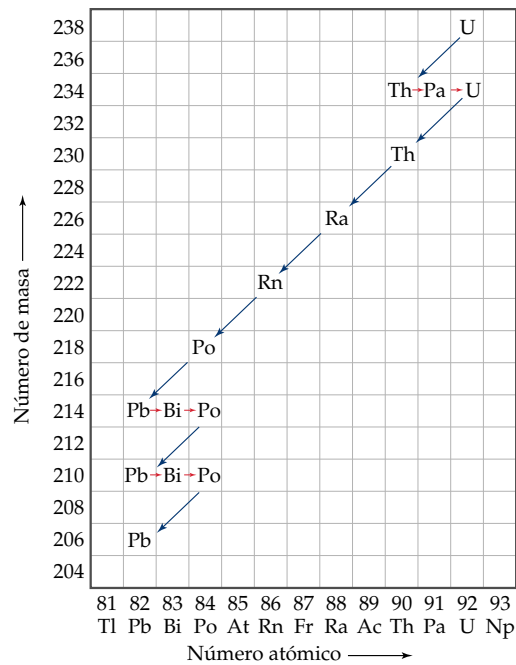
En este caso se observan ambos modos de desintegración.

**Comentario:** Conviene tener en mente que estas pautas no siempre son aplicables. Por ejemplo, el torio  ${}^{233}_{90}\text{Th}$ , del que cabría esperar que sufriese desintegración alfa, en realidad experimenta desintegración beta. Además, unos pocos núcleos radiactivos se encuentran en efecto dentro del cinturón de estabilidad. El  ${}^{146}_{60}\text{Nd}$  y el  ${}^{148}_{60}\text{Nd}$ , por ejemplo, son estables y se hallan en el cinturón de estabilidad. El  ${}^{147}_{60}\text{Nd}$ , en cambio, que se encuentra entre ellos, es radiactivo.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Prediga el modo de desintegración del (a) plutonio 239; (b) indio 120.

**Respuestas:** (a) desintegración  $\alpha$ ; (b) desintegración  $\beta$



◀ **Figura 21.4** Serie de desintegración nuclear del uranio 238. El núcleo de  $^{238}_{92}\text{U}$  se desintegra a  $^{234}_{90}\text{Th}$ . Procesos de desintegración ulteriores forman finalmente el núcleo estable de  $^{206}_{82}\text{Pb}$ . Cada flecha azul corresponde a la pérdida de una partícula alfa; cada flecha roja corresponde a la pérdida de una partícula beta.



Ejercicios con el CD-ROM  
Serie de desintegración del  
Uranio 238  
(Uranium-238 Decay Series)

## Series radiactivas

Ciertos núcleos, como el uranio 238, no alcanzan la estabilidad con una sola emisión. En consecuencia, se produce una serie de emisiones sucesivas. Como se muestra en la figura 21.4 ▲, el uranio 238 se desintegra a torio 234, que es radiactivo y éste a su vez se desintegra a protactinio 234. Este núcleo también es inestable y se desintegra ulteriormente. Estas reacciones sucesivas continúan hasta que se forma un núcleo estable: plomo 206. Una serie de reacciones nucleares que se inicia con un núcleo inestable y concluye en uno estable se conoce como una **serie radiactiva**, o **serie de desintegración nuclear**. En la naturaleza se presentan tres series de este tipo. Además de la serie que se inicia con el uranio 238 y concluye con el plomo 206, hay una que comienza con el uranio 235 y termina con el plomo 207, y otra que parte del torio 232 y concluye con el plomo 208.

## Observaciones adicionales

Dos observaciones adicionales son útiles para predecir la estabilidad nuclear:

- Los núcleos con 2, 8, 20, 28, 50, 82 o 126 neutrones, son generalmente más estables que los núcleos que no contienen estos números de nucleones. Estos números de protones y de neutrones se conocen como **números mágicos**.
- Los núcleos con números pares de protones y neutrones son generalmente más estables que los que tienen números impares de nucleones, como se muestra en la tabla 21.3 ▶.

Estas observaciones son comprensibles en términos del *modelo de capas del núcleo*, según el cual los nucleones residen en capas análogas a la estructura de capas de los electrones de los átomos. Así como ciertos números de electrones (2, 8, 18, 36, 54 y 86) corresponden a configuraciones electrónicas estables de capas completas, también los números mágicos de nucleones representan capas completas de los núcleos. Como ejemplo de la estabilidad de los núcleos con números mágicos de nucleones, obsérvese que la serie radiactiva que se representa en la figura 21.4 termina con la formación del núcleo estable  $^{206}_{82}\text{Pb}$ , que tiene un número mágico de protones (82).

**TABLA 21.3** Número de isótopos estables con números pares e impares de protones y neutrones

Número de isótopos estables	Protones	Neutrones
157	Par	Par
53	Par	Impar
50	Impar	Par
5	Impar	Impar

Hay, asimismo, indicios que sugieren que los pares de protones y los pares de neutrones tienen una estabilidad especial, análoga a la de los pares de electrones de las moléculas. En consecuencia, los núcleos estables con un número par de protones y un número par de neutrones son mucho más numerosos que los de números impares (Tabla 21.3).

#### EJERCICIO TIPO 21.4

¿Cuáles de los núcleos siguientes son especialmente estables?  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{98}_{43}\text{Tc}$

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide identificar núcleos especialmente estables. Para ello se verá si los números de protones y neutrones corresponden a números mágicos.

**Resolución:** El núcleo de  ${}^4_2\text{He}$  (la partícula alfa) tiene un número mágico tanto de protones (2) como de neutrones (2), y es muy estable. El núcleo de  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$  también tiene un número mágico tanto de protones (20) como de neutrones (20), y es especialmente estable.

El núcleo de  ${}^{98}_{43}\text{Tc}$  no tiene un número mágico ni de protones ni de neutrones. De hecho, tiene un número impar de protones (43) y también de neutrones (55). Son muy pocos los núcleos estables con número impar tanto de protones como de neutrones. En efecto, el tecnecio 98 es radiactivo.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿De cuáles de los núcleos siguientes es de esperar una estabilidad especial?  ${}^{118}_{50}\text{Sn}$ ,  ${}^{210}_{85}\text{At}$ ,  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$

**Respuesta:**  ${}^{118}_{50}\text{Sn}$ ,  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$

## 21.3 Transmutaciones nucleares

Hasta este punto hemos examinado reacciones nucleares en las que un núcleo se desintegra espontáneamente. La identidad de un núcleo también cambia cuando el núcleo es golpeado por un neutrón o por otro núcleo. Las reacciones nucleares inducidas de esta forma se conocen como **transmutaciones nucleares**.

En 1919 Ernest Rutherford llevó a cabo la primera conversión de un núcleo en otro al conseguir transformar nitrógeno 14 en oxígeno 17, más un protón, por medio de las partículas alfa de alta velocidad que emite el radio. La reacción es



Esta reacción demostró que es posible inducir reacciones nucleares golpeando núcleos con partículas como las radiaciones alfa. Las reacciones de este tipo han permitido sintetizar cientos de radioisótopos en el laboratorio.

Las transmutaciones nucleares se representan en ocasiones enumerando, en orden, el núcleo objetivo, la partícula que bombardea, la partícula expulsada y el núcleo producto. Escrita de esta forma, la ecuación 21.8 es  ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, p){}^{17}_8\text{O}$ . La partícula alfa, el protón y el neutrón se abrevian como  $\alpha$ ,  $p$  y  $n$ , respectivamente.

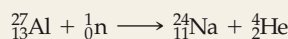
#### EJERCICIO TIPO 21.5

Escriba la ecuación nuclear balanceada del proceso que se resume como  ${}^{27}_{13}\text{Al}(n, \alpha){}^{24}_{11}\text{Na}$ .

#### Solución

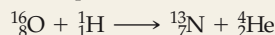
**Análisis y estrategia:** Debemos pasar de la forma descriptiva condensada de la reacción nuclear a la ecuación nuclear balanceada. Esto significa escribir  $n$  y  $\alpha$  mostrando los subíndices y superíndices asociados.

**Resolución:** La  $n$  es la abreviatura de un neutrón ( ${}^1_0n$ ), y  $\alpha$  representa una partícula alfa ( ${}^4_2\text{He}$ ). El neutrón es la partícula que bombardea, y la partícula alfa es un producto. Por tanto, la ecuación nuclear es



**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la reacción nuclear siguiente empleando una notación abreviada



Respuesta:  ${}^{16}_8\text{O}(\text{p}, \alpha){}^{13}_7\text{N}$

**Uso de partículas con carga**

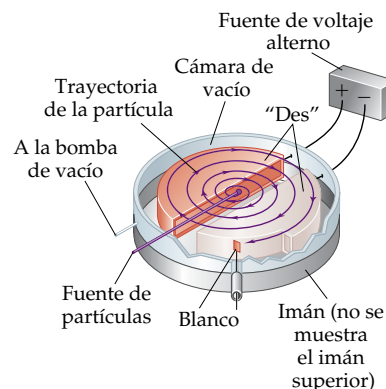
Las partículas con carga, como las partículas alfa, se deben mover a gran velocidad para vencer la repulsión electrostática que existe entre ellas y el núcleo objetivo. Cuanto mayor es la carga nuclear, ya sea en el proyectil o en el blanco, tanto más rápidamente se debe mover el proyectil para provocar una reacción nuclear. Se han ideado numerosos métodos para acelerar partículas con carga mediante campos magnéticos y electrostáticos intensos. Estos **aceleradores de partículas**, conocidos popularmente como “rompeátomos”, tienen nombres como *ciclotrón* y *sincrotrón*. En la figura 21.5 ► se ilustra el ciclotrón. Los electrodos huecos con forma de D se llaman “des”. Las partículas proyectil se introducen en una cámara al vacío dentro del ciclotrón, y son aceleradas alternando la carga positiva y la negativa a las “des”. Unos imanes situados arriba y abajo de las “des” mantienen las partículas en movimiento en una trayectoria espiral, hasta que salen a gran velocidad para incidir en la sustancia objetivo. Los aceleradores de partículas se han usado principalmente para sintetizar elementos pesados y para investigar la estructura fundamental de la materia. La figura 21.6 ▼ muestra una vista aérea del Fermilab, el Laboratorio del Acelerador Nacional cerca de Chicago.

**Uso de neutrones**

Casi todos los isótopos sintéticos que se usan en cantidades significativas en medicina y en la investigación científica se preparan empleando neutrones como proyectiles. Debido a que los neutrones son neutros, el núcleo no los repele. En consecuencia, no es necesario acelerarlos como a las partículas con carga para provocar reacciones nucleares. (De hecho, es imposible acelerarlos.) Los neutrones necesarios se obtienen de las reacciones que se llevan a cabo en reactores nucleares. Por ejemplo, el cobalto 60 que se utiliza en la radioterapia del cáncer se produce por captura de neutrones. Se coloca hierro 58 en un reactor nuclear, donde se bombardea con neutrones. Se lleva a cabo la siguiente serie de reacciones:

**Elementos transuránicos**

Se han utilizado transmutaciones artificiales para producir elementos de número atómico mayor que 92, los cuales se conocen como **elementos transuránicos** porque ocupan posiciones que siguen inmediatamente al uranio en la tabla periódica. Los ele-

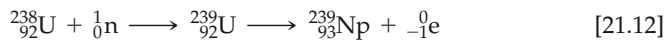


▲ **Figura 21.5** Esquema de un ciclotrón. Las partículas con carga son aceleradas alrededor del anillo por aplicación de un voltaje alterno a las des.

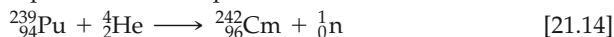


◀ **Figura 21.6** Vista aérea del Laboratorio del Acelerador Nacional Fermi de Batavia, Illinois. Las partículas son aceleradas hasta energías muy grandes haciéndolas circular a través de los imanes del anillo, cuya circunferencia es de 6.3 km.

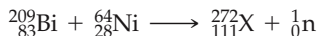
mentos 93 (neptunio, Np) y 94 (plutonio, Pu) fueron descubiertos en 1940. Se obtuvieron bombardeando uranio 238 con neutrones:



Los elementos de número atómico mayor se forman normalmente en cantidades pequeñas en los aceleradores de partículas. Por ejemplo, se forma curio 242 cuando se bombardea un blanco de plutonio 239 con partículas alfa aceleradas:



En 1994 un equipo de científicos europeos sintetizó el elemento 111 bombardeando un blanco de bismuto durante varios días con un haz de átomos de níquel:



Sorprendentemente, este descubrimiento se basó en la detección de sólo tres átomos del nuevo elemento. Estos núcleos tienen una vida muy corta, y sufren la desintegración alfa milisegundos después de su síntesis. El mismo grupo de científicos informó también la síntesis del elemento 112 en 1996. Al momento de escribir esto, aún no se habían elegido los nombres y símbolos de estos nuevos elementos.


## 21.4 Velocidades de desintegración radiactiva


¿Por qué existen en la naturaleza ciertos radioisótopos, como el uranio 238, en tanto que otros no y es preciso sintetizarlos? Para responder esta pregunta hace falta entender que los diferentes núcleos sufren desintegración radiactiva a velocidades distintas. Muchos radioisótopos se desintegran prácticamente en su totalidad en cuestión de segundos, o incluso menos, y por eso no se encuentran en la naturaleza. El uranio 238, en cambio, se desintegra con gran lentitud; en consecuencia, y pese a su inestabilidad, todavía lo observamos en la naturaleza. Una característica importante de los radioisótopos es su velocidad de desintegración radiactiva.

La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Recuérdese que un proceso de primer orden tiene una **vida media** característica, que es el tiempo que debe transcurrir para que se desintegre la mitad de cualquier cantidad de sustancia dada. (Sección 14.4) La velocidad de desintegración de los núcleos se analiza comúnmente en términos de su vida media. Cada isótopo tiene su propia vida media característica. Por ejemplo, la vida media del estroncio 90 es de 28.8 años. Si partiésemos de 10.0 g de estroncio 90, sólo quedarían 5.0 g de ese isótopo al cabo de 28.8 años, sólo 2.5 g al cabo de otros 28.8 años, y así sucesivamente. El estroncio 90 se desintegra a itrio 90, como se muestra en la ecuación 21.15:



En la figura 21.7 ▼ se muestra la pérdida de estroncio 90 en función del tiempo.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Proceso de primer orden  
(First Order Process)

 Ejercicios con el CD-ROM  
Desintegración radiactiva,  
Actividad de vida media  
(Radioactive Decay, Half-Life  
Activity)

► **Figura 21.7** Desintegración de una muestra de 10.0 g de  ${}^{90}_{38}\text{Sr}$  ( $t_{1/2} = 28.8$  años).

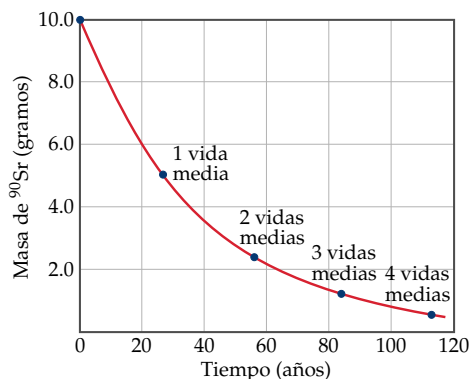


TABLA 21.4 Vidas medias y tipo de desintegración de varios radioisótopos

	Isótopo	Vida media (años)	Tipo de desintegración
Radioisótopos naturales	$^{238}_{92}\text{U}$	$4.5 \times 10^9$	Alfa
	$^{235}_{92}\text{U}$	$7.0 \times 10^8$	Alfa
	$^{232}_{90}\text{Th}$	$1.4 \times 10^{10}$	Alfa
	$^{40}_{19}\text{K}$	$1.3 \times 10^9$	Beta
	$^{14}_6\text{C}$	5715	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}\text{Pu}$	24,000	Alfa
	$^{137}_{55}\text{Cs}$	30	Beta
	$^{90}_{38}\text{Sr}$	28.8	Beta
	$^{131}_{53}\text{I}$	0.022	Beta

Se conocen vidas medias muy cortas, de millonésimas de segundo, y otras muy largas, de miles de millones de años. En la tabla 21.4 ▲ se indican las vidas medias de algunos radioisótopos. Un aspecto importante de las vidas medias de desintegración nuclear es que no influyen en ellas las condiciones externas como la temperatura, la presión o el estado de combinación química. Por consiguiente, y a diferencia de las sustancias químicas tóxicas, es imposible volver inofensivos los átomos radiactivos mediante una reacción química o por cualquier otro tratamiento práctico. En este punto nada se puede hacer que no sea dejar que estos núcleos pierdan su reactividad a su ritmo característico. Entre tanto, es preciso tomar precauciones para aislar los radioisótopos debido al daño que provoca la radiación.

### EJERCICIO TIPO 21.6

La vida media del cobalto 60 es de 5.3 años. ¿Cuánto quedará de una muestra de 1.000 mg de cobalto 60 al cabo de un periodo de 15.9 años?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se da la vida media del cobalto 60 y se pide calcular la cantidad de cobalto 60 restante de una muestra inicial de 1.000 mg al cabo de un periodo de 15.9 años. Para ello se utiliza la vida media constante característica de un proceso de desintegración de primer orden.

**Resolución:** Un periodo de 15.9 años representa tres vidas medias del cobalto 60. Al término de una vida media quedan 0.500 mg de cobalto 60, 0.250 mg al cabo de dos vidas medias y 0.125 mg cuando han transcurrido tres vidas medias.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El carbono 11, que se emplea en la obtención de imágenes para uso médico, tiene una vida media de 20.4 min. Primero se forman los núclidos de carbono 11 y luego se incorporan en el compuesto a usar. La muestra resultante se inyecta en el paciente y se obtiene la imagen médica. El proceso completo requiere de cinco vidas medias. ¿Qué porcentaje del carbono 11 original queda en ese momento?

**Respuesta:** 3.12%

## Fecha

Puesto que la vida media de cualquier núclido en particular es constante, sirve como un reloj nuclear para establecer la antigüedad de diversos objetos. El carbono 14, por ejemplo, ha sido utilizado para determinar la antigüedad de materiales orgánicos (Figura 21.8 ►). El procedimiento se basa en la formación de carbono 14 por captura de neutrones en las capas altas de la atmósfera:



▲ **Figura 21.8** El manto de Turín, un lienzo de lino de más de 4 m de largo, tiene la imagen tenue de un hombre, que se ve aquí en un negativo fotográfico de la imagen. Se ha argumentado que el manto fue la mortaja de Jesucristo. Se han efectuado numerosas pruebas a fragmentos del lienzo para determinar su origen y antigüedad. Los científicos que emplearon el fechado por radiocarbono concluyeron que el tejido fue elaborado entre los años 1260 y 1390 d.C.



Esta reacción constituye una fuente pequeña, aunque razonablemente constante, de carbono 14. El carbono 14 es radiactivo, y sufre desintegración beta con una vida media de 5715 años:



Al aplicar el fechado por radiocarbono, se supone en general que la relación de carbono 14 a carbono 12 en la atmósfera ha permanecido constante durante al menos 50 000 años. El carbono 14 se incorpora en el dióxido de carbono, el cual, a su vez, se incorpora merced a la fotosíntesis en moléculas más complejas que contienen carbono dentro de las plantas. Cuando los animales comen las plantas, el carbono 14 queda incorporado en su organismo. Debido a que una planta o animal vivo incorpora constantemente compuestos de carbono, consigue mantener una relación de carbono 14 a carbono 12 idéntica a la de la atmósfera. Cuando el organismo muere, sin embargo, deja de ingerir compuestos de carbono para reponer el carbono 14 que se pierde por desintegración radiactiva y, en consecuencia, la relación de carbono 14 a carbono 12 disminuye. La antigüedad de un objeto se puede estimar midiendo esta relación y comparándola con la de la atmósfera. Por ejemplo, si la razón disminuye a la mitad de la que existe en la atmósfera, se concluye que el objeto tiene una antigüedad de una vida media, esto es, 5715 años. Este método no sirve para fechar objetos de más de 50 000 años de antigüedad. Después de este tiempo la radiactividad es demasiado baja para medirla con exactitud.

La veracidad de la técnica de fechado por radiocarbono se ha corroborado comparando la antigüedad de árboles, determinada contando sus anillos y por análisis de radiocarbono. A medida que un árbol crece, forma un anillo cada año. En el crecimiento antiguo el carbono 14 se desintegra; en cambio, la concentración de carbono 12 permanece constante. Los dos métodos de fechado concuerdan dentro de un margen de alrededor de 10%. Casi toda la madera que se usó en estos ensayos era de pinos de California, que llegan a vivir hasta 2000 años. El uso de árboles que murieron en épocas conocidas hace miles de años permite hacer comparaciones hasta aproximadamente 5000 a.C.

De forma análoga, otros isótopos permiten fechar objetos de otros tipos. Por ejemplo, deben transcurrir  $4.5 \times 10^9$  años para que la mitad de una muestra de uranio 238 se desintegre a plomo 206. Por consiguiente, se puede determinar la antigüedad de las rocas que contienen uranio midiendo la relación de plomo 206 a uranio 238. Si el plomo 206 se hubiese incorporado a la roca por la vía de procesos químicos normales y no por desintegración radiactiva, la roca contendría además grandes cantidades del isótopo plomo 208, más abundante. En ausencia de grandes cantidades de este isótopo "geonormal" de plomo, se supone que todo el plomo 206 fue en algún momento uranio 238.

Las rocas más antiguas de la Tierra tienen una antigüedad de aproximadamente  $3 \times 10^9$  años. Esta edad indica que la corteza terrestre ha sido sólida durante al menos este tiempo. Los científicos estiman que fueron necesarios de 1 a  $1.5 \times 10^9$  años para que la Tierra se enfriase y su superficie se solidificara. Esto sitúa la edad de la Tierra entre 4.0 y  $4.5 \times 10^9$  (alrededor de 4500 millones de años).

### Cálculos con base en la vida media

Hasta aquí nuestro análisis ha sido principalmente cualitativo. Ahora consideraremos el tema de las vidas medias desde un punto de vista más cuantitativo. Este enfoque nos permite responder preguntas de los tipos siguientes: ¿cómo se determina la vida media del uranio 238? De forma semejante, ¿cómo se determina cuantitativamente la antigüedad de un objeto?

La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Su velocidad, por tanto, es proporcional al número de núcleos radiactivos  $N$  presentes en la muestra:

$$\text{Velocidad} = kN \quad [21.18]$$

La constante de la velocidad de primer orden,  $k$ , recibe el nombre de *constante de desintegración*. La velocidad a la que una muestra se desintegra es su **actividad**, la cual se suele expresar como el número de desintegraciones observadas por unidad de tiempo. El **becquerel** (Bq) es la unidad SI para expresar la actividad de una fuente

de radiación en particular (es decir, el ritmo al que se producen las desintegraciones nucleares). El becquerel se define como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad de actividad más antigua, que sin embargo todavía se usa ampliamente, es el **curie** (Ci), el cual se define como  $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones por segundo, que es la velocidad de desintegración de 1 g de radio. Así, por ejemplo, una muestra de 4.0 mCi de cobalto 60 sufre  $(4.0 \times 10^{-3}) \times (3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones por segundo) =  $1.5 \times 10^8$  desintegraciones por segundo y tiene una actividad de  $1.5 \times 10^8$  Bq. A medida que una muestra radiactiva se desintegra, la cantidad de radiación que emana de la muestra disminuye. Por ejemplo, la vida media del cobalto 60 es de 5.26 años. Al cabo de 5.26 años, la muestra de 4.0 mCi de cobalto 60 tendría una actividad de radiación de 2.0 mCi, o  $7.5 \times 10^7$  Bq.

Como vimos en la sección 14.4, una ecuación de velocidad de primer orden se puede transformar en la ecuación siguiente:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \quad [21.19]$$

En esta ecuación  $t$  es el intervalo de tiempo de desintegración,  $k$ , la constante de desintegración,  $N_0$  es el número inicial de núcleos (en tiempo cero), y  $N_t$ , el número restante al cabo del intervalo de tiempo. Tanto la masa de un radioisótopo en particular como su actividad son proporcionales al número de núcleos radiactivos. Por tanto, el término  $N_t/N_0$  de la ecuación 21.19 se puede sustituir ya sea por la relación de la masa en cualquier tiempo  $t$  respecto a la masa en el tiempo  $t = 0$ , o por la relación de las actividades en el tiempo  $t$  y en  $t = 0$ .

De la ecuación 21.19 se obtiene la relación entre la constante de desintegración,  $k$ , y la vida media,  $t_{1/2}$ .  $\infty$  (Sección 14.4)

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad [21.20]$$

Por tanto, si se conoce el valor de la constante de desintegración o el de la vida media, se puede calcular el otro valor.

### EJERCICIO TIPO 21.7

Una roca contiene 0.257 mg de plomo 206 por cada miligramo de uranio 238. La vida media de la desintegración de uranio 238 a plomo 206 es de  $4.5 \times 10^9$  años. ¿Cuál es la antigüedad de la roca?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se indica que una muestra de roca tiene cierta cantidad de plomo 206 por cada peso unitario de uranio 238, y se pide estimar la antigüedad de la roca. Cabe suponer que todo el plomo 206 procede de la desintegración radiactiva de uranio 238 a plomo 206, cuya vida media se conoce. Para aplicar expresiones cinéticas de primer orden (Ecuaciones 21.19 y 21.20) a fin de calcular el tiempo transcurrido desde la formación de la roca, antes es necesario calcular cuánto uranio 238 había inicialmente por cada miligramo restante en la actualidad.

**Resolución:** Supongamos que la roca contiene actualmente 1.000 mg de uranio 238. La cantidad de uranio 238 presente en la roca cuando ésta se formó es igual, por tanto, a 1.000 mg más la cantidad que se desintegró a plomo 206. Esta última cantidad se obtiene multiplicando la masa actual de plomo 206 por la relación del número de masa del uranio respecto al del plomo, que es el producto de la desintegración. El  ${}^{238}_{92}\text{U}$  original era, por tanto,

$$\begin{aligned} {}^{238}_{92}\text{U} \text{ original} &= 1.000 \text{ mg} + \frac{238}{206} (0.257 \text{ mg}) \\ &= 1.297 \text{ mg} \end{aligned}$$

Con base en la ecuación 21.20, se calcula la constante de desintegración del proceso a partir de su vida media:

$$k = \frac{0.693}{4.5 \times 10^9 \text{ años}} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$$

Reorganizando la ecuación 21.19 para despejar el tiempo,  $t$ , y sustituyendo las cantidades conocidas se obtiene

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}} \ln \frac{1.000}{1.297} = 1.7 \times 10^9 \text{ años}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Se somete a fechado por radiocarbono un objeto encontrado en un sitio arqueológico. La actividad debida a  ${}^{14}\text{C}$  medida en la muestra fue de 11.6 desintegraciones por segundo. La actividad de una muestra de carbono de la misma masa, tomada de madera nueva, es de 15.2 desintegraciones por segundo. La vida media del  ${}^{14}\text{C}$  es de 5715 años. ¿Cuál es la antigüedad de la muestra arqueológica?

**Respuesta:** 2230 años

**EJERCICIO TIPO 21.8**

Si se parte de 1.000 g de estroncio 90, al cabo de 2.00 años quedarán 0.953 g. (a) ¿Cuál es la vida media del estroncio 90? (b) ¿Cuánto estroncio 90 quedará al cabo de 5.00 años? (c) ¿Cuál es la actividad inicial de la muestra en Bq y en Ci?

**Solución (a) Análisis y estrategia:** Se pide calcular la vida media,  $t_{1/2}$ , con base en datos que indican qué cantidad del núcleo radiactivo se ha desintegrado en un periodo determinado ( $N_0 = 1.000$  g,  $N_t = 0.953$  g y  $t = 2.00$  años). Para ello, primero se calcula la constante de velocidad de la desintegración,  $k$ , para luego calcular con ella  $t_{1/2}$ .

**Resolución:** De la ecuación 21.19 se despeja la constante de desintegración,  $k$ , y después se emplea la ecuación 21.20 para calcular la vida media,  $t_{1/2}$ :

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{2.00 \text{ años}} \ln \frac{0.953 \text{ g}}{1.000 \text{ g}}$$

$$= -\frac{1}{2.00 \text{ años}} (-0.0481) = 0.0241 \text{ años}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.0241 \text{ año}^{-1}} = 28.8 \text{ años}$$

**(b) Análisis y estrategia:** Se pide calcular la cantidad de radionúclido restante al cabo de cierto intervalo de tiempo,  $N_t$ , a partir de la cantidad inicial,  $N_0$ , y la constante de velocidad de desintegración,  $k$ , que se calculó en el inciso (a).

**Resolución:** De nuevo a partir de la ecuación 21.19, con  $k = 0.0241 \text{ año}^{-1}$ , se tiene lo siguiente

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt = -(0.0241 \text{ año}^{-1})(5.00 \text{ años}) = -0.120$$

$N_t/N_0$  se calcula a partir de  $\ln(N_t/N_0) = -0.120$  mediante la función  $e^x$  o INV LN de una calculadora:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-0.120} = 0.887$$

Puesto que  $N_0 = 1.000$  g, se tiene

$$N_t = (0.887)N_0 = (0.887)(1.000 \text{ g}) = 0.887 \text{ g}$$

**(c) Análisis y estrategia:** Se pide calcular la actividad de la muestra en becquerel y curie. Para ello se debe calcular el número de desintegraciones por segundo y por átomo, para luego multiplicarlo por el número de átomos de la muestra.

**Resolución:** El número de desintegraciones por segundo y por átomo está dado por la constante de velocidad  $k$ .

Para obtener el número total de desintegraciones por segundo se calcula el número de átomos de la muestra y se multiplica por  $k$ , con  $k$  expresada como el número de desintegraciones por átomo y por segundo:

$$k = \left( \frac{0.0241}{\text{año}} \right) \left( \frac{1 \text{ año}}{365 \text{ d}} \right) \left( \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} \right) \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 7.64 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

$$(1.00 \text{ g } ^{90}\text{Sr}) \left( \frac{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}}{90 \text{ g } ^{90}\text{Sr}} \right) \left( \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Sr}}{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}} \right) = 6.7 \times 10^{21} \text{ Átomos de } ^{90}\text{Sr}$$

$$\text{Desintegraciones totales/s} = \left( \frac{7.64 \times 10^{-10} \text{ desintegraciones}}{\text{átomo} \cdot \text{s}} \right) (6.7 \times 10^{21} \text{ átomos})$$

$$= 5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s}$$

Dado que un Bq equivale a una desintegración por segundo, la actividad es simplemente  $5.11 \times 10^{12}$  Bq. La actividad en Ci está dada por

$$(5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s}) \left( \frac{1 \text{ Ci}}{3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}} \right) = 1.4 \times 10^2 \text{ Ci}$$

Hemos usado sólo dos cifras significativas en los resultados de estos cálculos porque no conocemos el peso atómico del  $^{90}\text{Sr}$  con más de dos cifras significativas sin consultarlo en una fuente especial.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Una muestra que se usará para obtener imágenes médicas está rotulada como  $^{18}\text{F}$ , cuya vida media es de 110 min. ¿Qué porcentaje de la actividad original de la muestra queda al cabo de 300 min?

**Respuesta:** 15.1%

## 21.5 Detección de la radiactividad

Se han ideado diversos métodos para detectar las emisiones de las sustancias radiactivas. Becquerel descubrió la radiactividad gracias al efecto de la radiación en las placas fotográficas. Desde hace mucho tiempo se emplean placas y película fotográfica para detectar radiactividad. La radiación afecta la película fotográfica en gran medida como lo hacen los rayos X. Si se tiene el debido cuidado, la película proporciona una medida cuantitativa de la radiactividad. Cuanto mayor es la exposición a

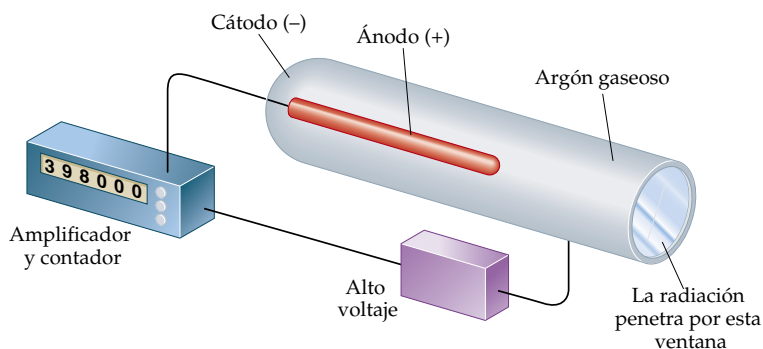
la radiación, tanto más oscura es el área del negativo revelado. Las personas que trabajan con sustancias radiactivas portan placas de película fotográfica para registrar su grado de exposición a la radiación (Figura 21.9 ▶).

La radiactividad también se detecta y se mide por medio de un dispositivo que se conoce como **contador Geiger**. El funcionamiento de un contador Geiger se basa en la ionización que la radiación provoca en la materia. Los iones y electrones producidos por la radiación ionizante permiten que se conduzca una corriente eléctrica. En la figura 21.10 ▼ se muestra el diseño básico de un contador Geiger, el cual consiste en un tubo metálico lleno de gas. El cilindro tiene una “ventana” de un material que los rayos alfa, beta y gamma pueden penetrar, y en el centro del cilindro hay un alambre que está conectado a un borne de una fuente de corriente directa; el cilindro de metal está unido al otro borne. Entre el alambre y el cilindro de metal fluye una corriente siempre que la radiación entrante produce iones. La pulsación de corriente creada por la entrada de la radiación en el tubo se amplifica, y se cuenta cada pulsación o destello como una medida de la cantidad de radiación.

Ciertas sustancias que son excitadas electrónicamente por la radiación también sirven para detectar y medir radiación. Por ejemplo, algunas sustancias sometidas a este proceso despiden luz cuando los electrones regresan a su estado de baja energía. Estas sustancias se llaman *fósforos*. Las diferentes sustancias responden a partículas distintas. Por ejemplo, el sulfuro de zinc responde a las partículas alfa. Un instrumento llamado **contador de centelleo** (Figura 21.11 ▶) detecta y mide la radiación con base en los diminutos destellos de luz que se producen cuando la radiación incide en un fósforo idóneo. Los destellos se amplifican electrónicamente y se cuentan para medir la cantidad de radiación.



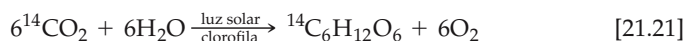
▲ **Figura 21.9** Dosímetro de placa. Las placas como la que lleva este trabajador en la solapa sirven para vigilar el grado de exposición de una persona a la radiación de alta energía. La dosis de radiación se determina con base en el grado en que se vela la película del dosímetro. Vigilar la exposición de esta manera ayuda a prevenir una sobreexposición de las personas cuyo trabajo las obliga a usar materiales radiactivos o rayos X.



▲ **Figura 21.10** Representación esquemática de un contador Geiger.

## Radioisótopos

Debido a la facilidad con la que se detectan los radioisótopos, éstos se pueden usar para seguir un elemento a lo largo de sus reacciones químicas. Por ejemplo, la incorporación de átomos de carbono del  $\text{CO}_2$  en la glucosa es fotosíntesis, la cual se ha estudiado utilizando  $\text{CO}_2$  que contiene carbono 14:



El  $\text{CO}_2$  está marcado con el carbono 14. Los dispositivos de detección como los contadores de centelleo permiten seguir el camino del carbono 14 desde el  $\text{CO}_2$  hasta la glucosa a través de los diversos compuestos intermedios.

El uso de radioisótopos es posible porque todos los isótopos de un elemento tienen propiedades químicas prácticamente idénticas. Cuando se mezcla una pequeña cantidad de un radioisótopo con los isótopos estables naturales del mismo elemento, todos los isótopos sufren juntos las mismas reacciones. La radiactividad del radio-



▲ **Figura 21.11** Contador de centelleo; se utiliza para medir cuantitativamente el nivel de radiación.

isótopo pone de manifiesto la trayectoria del elemento. Debido a que el radioisótopo permite rastrear o trazar la trayectoria de un elemento, se le llama **radiotrazador**.

## 21.6 Cambios de energía en las reacciones nucleares

Las energías asociadas a las reacciones nucleares se pueden examinar con ayuda de la famosa ecuación de Einstein que relaciona la masa y la energía:

$$E = mc^2 \quad [21.22]$$

En esta ecuación  $E$  representa la energía,  $m$  la masa y  $c$  la velocidad de la luz ( $3.00 \times 10^8$  m/s). Esta ecuación establece que la masa y la energía de un objeto son proporcionales. Si un sistema pierde masa, pierde energía (exotérmico); si gana masa, gana energía (endotérmico). Por ser la constante de proporcionalidad de la ecuación,  $c^2$ , un número tan grande, incluso los cambios pequeños de masa se dan acompañados de grandes cambios de energía.

Los cambios de masa en las reacciones químicas son demasiado pequeños para detectarlos con facilidad. Por ejemplo, el cambio de masa asociado con la combustión de un mol de  $\text{CH}_4$  (un proceso exotérmico) es de  $-9.9 \times 10^{-9}$  g. Por ser tan pequeño el cambio de masa, es posible tratar a las reacciones químicas como si la masa se conservase.

En las reacciones nucleares los cambios de masa y los cambios de energía asociados son mucho mayores que en las reacciones químicas. El cambio de masa en la desintegración radiactiva de un mol de uranio 238, por ejemplo, es 50 000 veces mayor que el correspondiente a la combustión de un mol de  $\text{CH}_4$ . Examinemos el cambio de energía de esta reacción nuclear:



Los núcleos participantes en esta reacción tienen las masas siguientes:  ${}_{92}^{238}\text{U}$ , 238.0003 uma;  ${}_{90}^{234}\text{Th}$ , 233.9942 uma; y  ${}_2^4\text{He}$ , 4.0015 uma. El cambio de masa,  $\Delta m$ , es la masa total del producto menos la masa total de los reactivos. Esto permite expresar en gramos el cambio de masa correspondiente a la desintegración de un mol de uranio 238:

$$233.9942 \text{ g} + 4.0015 \text{ g} - 238.0003 \text{ g} = -0.0046 \text{ g}$$

El hecho de que el sistema ha perdido masa indica que el proceso es exotérmico. Todas las reacciones nucleares espontáneas son exotérmicas.

La ecuación de Einstein permite calcular el cambio de energía por mol asociado con esta reacción:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta(mc^2) = c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (-0.0046 \text{ g}) \left( \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= -4.1 \times 10^{11} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -4.1 \times 10^{11} \text{ J} \end{aligned}$$

Adviértase que  $\Delta m$  se convierte a kilogramos, la unidad SI de masa, para obtener  $\Delta E$  en joule, la unidad SI de energía.

### EJERCICIO TIPO 21.9

¿Cuánta energía se pierde o se gana cuando un mol de cobalto 60 sufre desintegración beta:  ${}_{27}^{60}\text{Co} \longrightarrow {}_{-1}^0\text{e} + {}_{28}^{60}\text{Ni}$ ? La masa del átomo de  ${}_{27}^{60}\text{Co}$  es de 59.933819 uma, y la de un átomo de  ${}_{28}^{60}\text{Ni}$  es de 59.930788 uma.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se pide calcular el cambio de energía de una reacción nuclear. Para ello es necesario calcular el cambio de masa que ocurre en el proceso. Se dan las masas atómicas, pero se necesitan las masas de los núcleos participantes en la reacción. Éstas se calculan teniendo en cuenta la masa de los electrones que contribuyen a las masas atómicas.

**Resolución:** Un átomo de  ${}^{60}_{27}\text{Co}$  tiene 27 electrones. La masa de un electrón es de  $5.4858 \times 10^{-4}$  uma. (Véase la lista de constantes fundamentales en el interior de la cubierta posterior.) Se resta la masa de 27 electrones de la masa del átomo de  ${}^{60}_{27}\text{Co}$  para hallar la masa del núcleo de  ${}^{60}_{27}\text{Co}$ :

$$59.933819 \text{ uma} - (27)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.919007 \text{ uma} \text{ (o } 59.919007 \text{ g/mol)}$$

Análogamente, en el caso del  ${}^{60}_{28}\text{Ni}$  la masa del núcleo es

$$59.930788 \text{ uma} - (28)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.915428 \text{ uma} \text{ (o } 59.915428 \text{ g/mol)}$$

El cambio de masa de la reacción nuclear es la masa total de los productos menos la masa del reactivo:

$$\begin{aligned} \Delta m &= \text{masa del electrón} + \text{masa del núcleo de } {}^{60}_{28}\text{Ni} - \text{masa del núcleo de } {}^{60}_{27}\text{Co} \\ &= 0.00054858 \text{ uma} + 59.915428 \text{ uma} - 59.919007 \text{ uma} \\ &= -0.003031 \text{ uma} \end{aligned}$$

Así pues, cuando un mol de cobalto 60 se desintegra,

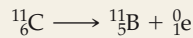
$$\Delta m = -0.003031 \text{ g}$$

Puesto que la masa disminuye ( $\Delta m < 0$ ), se libera energía ( $\Delta E < 0$ ). La cantidad de energía liberada *por mol* de cobalto 60 se calcula mediante la ecuación 21.22:

$$\begin{aligned} \Delta E &= c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (-0.003031 \text{ g}) \left( \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= -2.724 \times 10^{11} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = 2.724 \times 10^{11} \text{ J} \end{aligned}$$

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

La emisión de positrones del  ${}^{11}\text{C}$ ,



se lleva a cabo con liberación de  $2.87 \times 10^{11}$  J por mol de  ${}^{11}\text{C}$ . ¿Cuál es el cambio de masa por mol de  ${}^{11}\text{C}$  en esta reacción nuclear?

**Respuesta:**  $-3.19 \times 10^{-3}$  g

## Energías nucleares de enlace

En la década de 1930 los científicos descubrieron que la masa de los núcleos es siempre menor que la masa de los nucleones individuales de los que están compuestos. Por ejemplo, el núcleo de helio 4 tiene una masa de 4.00150 uma. La masa de un protón es de 1.00728 uma, y la de un neutrón es de 1.00866 uma. En consecuencia, la masa total de dos protones y dos neutrones es de 4.03188 uma:

$$\text{Masa de dos protones} = 2(1.00728 \text{ uma}) = 2.01456 \text{ uma}$$

$$\text{Masa de dos neutrones} = 2(1.00866 \text{ uma}) = 2.01732 \text{ uma}$$

$$\text{Masa total} = 4.03188 \text{ uma}$$

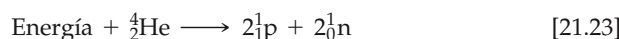
La masa de los nucleones individuales es 0.03038 uma más grande que la masa del núcleo de helio 4:

$$\text{Masa de dos protones y dos neutrones} = 4.03188 \text{ uma}$$

$$\text{Masa del núcleo de } {}^4_2\text{He} = 4.00150 \text{ uma}$$

$$\text{Diferencia de masa} = 0.03038 \text{ uma}$$

La diferencia de masa entre un núcleo y los nucleones que lo constituyen se llama **defecto de masa**. El origen del defecto de masa se comprende fácilmente si se considera que es necesario agregar energía a un núcleo para descomponerlo en protones y neutrones individuales:





## Química y vida Aplicaciones médicas de los radiotrazadores

Los radiotrazadores se usan ampliamente como herramientas de diagnóstico en medicina. La tabla 21.5 ► presenta algunos de los radiotrazadores y sus usos. Estos radioisótopos se incorporan en un compuesto que se administra al paciente, usualmente por vía intravenosa. El uso de estos isótopos para diagnóstico se basa en la capacidad del compuesto radiactivo para ubicarse y concentrarse en el órgano o tejido que se investiga. El yodo 131, por ejemplo, se ha usado para evaluar la actividad de la glándula tiroides. Esta glándula es el único usuario importante de yodo del cuerpo. El paciente bebe una disolución de NaI que contiene yodo 131. Se utiliza sólo una pequeña cantidad, de modo que el paciente no recibe una dosis nociva de radiactividad. Un contador Geiger colocado cerca de la tiroides, en la región del cuello, mide la capacidad de la tiroides para incorporar el yodo. Una tiroides normal absorbe alrededor de 12% del yodo en unas cuantas horas.

La tomografía de emisión de positrones (TEP) es un ejemplo más de las aplicaciones médicas de los radiotrazadores. La TEP se utiliza en el diagnóstico médico de muchos padecimientos. En este método se inyectan en el paciente compuestos con radionúclidos que se desintegran por emisión de positrones. Estos compuestos se eligen de modo que permitan a los investigadores vigilar el flujo sanguíneo, las tasas metabólicas de oxígeno y glucosa y otras funciones biológicas. Algunos de los trabajos más interesantes tienen que ver con el estudio del cerebro, que depende de la glucosa para obtener casi toda su energía. Los cambios en la forma en que el cerebro metaboliza o usa este azúcar pueden indicar un padecimiento como cáncer, epilepsia, enfermedad de Parkinson o esquizofrenia.

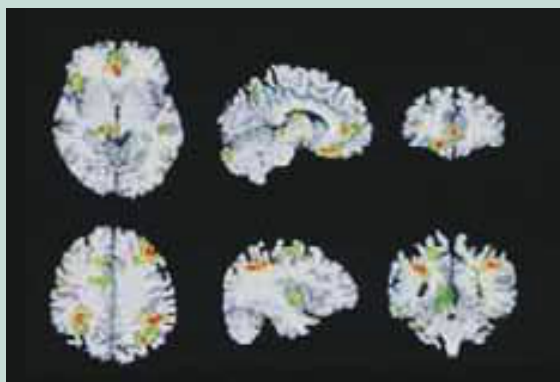
**TABLA 21.5** Algunos radionúclidos que se usan como radiotrazadores

Núclido	Vida media	Parte del cuerpo que se estudia
Yodo 131	8.04 días	Tiroides
Hierro 59	44.5 días	Glóbulos rojos
Fósforo 32	14.3 días	Ojos, hígado, tumores
Tecnecio 99	6.0 horas	Corazón, huesos, hígado y pulmones
Sodio 24	14.8 horas	Sistema circulatorio

El compuesto que se pretende detectar en el paciente debe estar marcado con un radionúclido emisor de positrones. Los núclidos de uso más extendido son el carbono 11 (vida media 20.4 min), el flúor 18 (vida media 110 min), el oxígeno 15 (vida media 2 min) y el nitrógeno 13 (vida media 10 min). La glucosa, por ejemplo, se puede marcar con  $^{11}\text{C}$ . Por ser tan cortas las vidas medias de los emisores de positrones, el químico debe incorporar rápidamente el radionúclido en la molécula de azúcar (o de otra sustancia apropiada) e inyectar el compuesto de inmediato. El paciente es colocado en un instrumento complejo [Figura 21.12(a) ▼] que mide la emisión de positrones y construye por medio de una computadora una imagen del órgano donde se localiza el compuesto emisor. La naturaleza de esta imagen [Figura 21.12(b)] ofrece indicios acerca de la presencia de una enfermedad o de otra anomalía, y permite a los investigadores médicos comprender mejor cómo influye un padecimiento específico en el funcionamiento del cerebro.



(a)



(b)

▲ **Figura 21.12** (a) En la tomografía de emisión de positrones (TEP) se inyecta al paciente una disolución de un compuesto con marca radiactiva que llega rápidamente al cerebro. Los núcleos radiactivos del compuesto emiten positrones. El instrumento de TEP mide las emisiones de positrones y crea una imagen tridimensional del cerebro. (b) Imágenes de TEP del cerebro humano donde se observan las zonas activas durante el comportamiento obsesivo-compulsivo. Cada vista representa un corte transversal diferente del cerebro. Las zonas rojas y amarillas son las zonas activas, como lo indica el flujo sanguíneo detectado por el trazador radiactivo.

TABLA 21.6 Defectos de masa y energías de enlace de tres núcleos

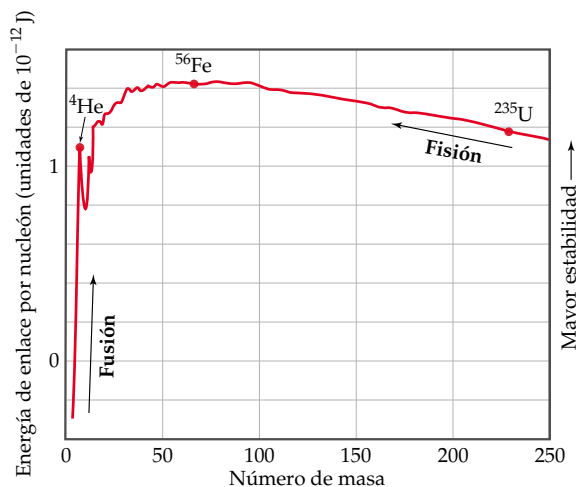
Núcleo	Masa del núcleo (uma)	Masa de los nucleones individuales (uma)	Defecto de masa (uma)	Energía de enlace (J)	Energía de enlace por nucleón (J)
${}^4_2\text{He}$	4.00150	4.03188	0.03038	$4.53 \times 10^{-12}$	$1.13 \times 10^{-12}$
${}^{56}_{26}\text{Fe}$	55.92068	56.44914	0.52846	$7.90 \times 10^{-11}$	$1.41 \times 10^{-12}$
${}^{238}_{92}\text{U}$	238.00031	239.93451	1.93420	$2.89 \times 10^{-10}$	$1.21 \times 10^{-12}$

La adición de energía a un sistema debe ir acompañada de un aumento proporcional de la masa. El cambio de masa de la conversión de helio 4 en nucleones individuales es  $\Delta m = 0.03038$  uma, como se muestra en estos cálculos. La energía necesaria para este proceso se calcula como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta E &= c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (0.03038 \text{ uma}) \left( \frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} \right) \left( \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= 4.534 \times 10^{-12} \text{ J}\end{aligned}$$

La energía que se necesita para separar un núcleo en nucleones individuales se llama **energía nuclear de enlace**. Cuanto mayor es esta energía, tanto más estable es el núcleo con respecto a su descomposición. En la tabla 21.6  $\blacktriangle$  se comparan las energías nucleares de enlace del helio 4 y de otros dos núcleos (hierro 56 y uranio 238). También se comparan en la tabla las energías de enlace por nucleón (esto es, la energía de enlace de cada núcleo dividida entre el número total de nucleones de ese núcleo).

Las energías de enlace por nucleón permiten comparar la estabilidad de diferentes combinaciones de nucleones (v. gr., 2 protones y 2 neutrones organizados ya sea como  ${}^4_2\text{He}$  o como  $2{}^2_1\text{H}$ ). La figura 21.13  $\blacktriangledown$  muestra la energía de enlace por nucleón graficada en función del número de masa. La magnitud de la energía de enlace por nucleón aumenta primero a medida que se incrementa el número de masa, hasta llegar a  $1.4 \times 10^{-12}$  J en los núcleos cuyo número de masa es cercano al del hierro 56. Después disminuye poco a poco hasta alrededor de  $1.2 \times 10^{-12}$  J en los núcleos muy pesados. Esta tendencia indica que los núcleos con número de masa intermedio están unidos más fuertemente (y son, por tanto, más estables) que los de número de masa más pequeño o más grande. Esta tendencia tiene dos consecuencias importantes: primero, los núcleos pesados ganan estabilidad y, por consiguiente, desprenden energía si se fragmentan en dos núcleos de tamaño mediano. Este proceso, conocido



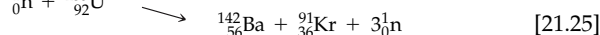
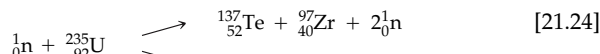
$\blacktriangleleft$  **Figura 21.13** La energía media de enlace por nucleón aumenta hasta un máximo en un número de masa entre 50 y 60, y de ahí en adelante disminuye poco a poco. Como resultado de estas tendencias, la fusión de núcleos ligeros y la fisión de núcleos pesados son procesos exotérmicos.



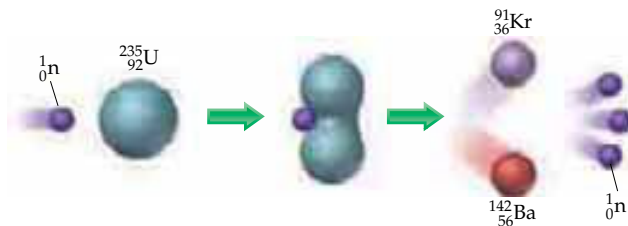
como **fisión**, se utiliza para generar energía en las centrales nucleoelectricas. Segundo, se liberan cantidades aún mayores de energía cuando los núcleos muy ligeros se combinan o fusionan unos con otros para formar núcleos de mayor masa. Este proceso de **fusión** es el proceso fundamental de producción de energía en el Sol. Examinaremos con más detenimiento la fisión y la fusión en las Secciones 21.7 y 21.8.

## 21.7 Fisión nuclear

De acuerdo con nuestro análisis de los cambios de energía en las reacciones nucleares (Sección 21.6), tanto la división de núcleos pesados (fisión) como la unión de núcleos ligeros (fusión) son procesos exotérmicos. Las centrales nucleoelectricas comerciales y las formas más comunes de armamento nuclear dependen del proceso de fisión nuclear para su funcionamiento. La primera fisión nuclear que se descubrió fue la del uranio 235. Este núcleo, al igual que los de uranio 233 y plutonio 239, se fisiona cuando incide en él un neutrón lento.\* Este proceso de fisión inducida se ilustra en la figura 21.14 ▼. Un núcleo pesado se puede dividir de muchos modos distintos. Las ecuaciones 21.24 y 21.25 muestran dos formas de división del uranio 235:



► **Figura 21.14** Representación esquemática de la fisión del uranio 235, donde se muestra uno de sus muchos patrones de fisión. En este proceso se producen  $3.5 \times 10^{-11}$  J de energía por núcleo de  ${}^{235}\text{U}$ .

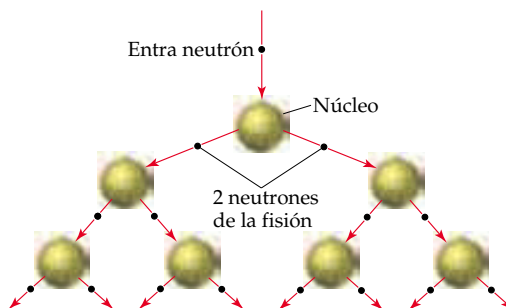


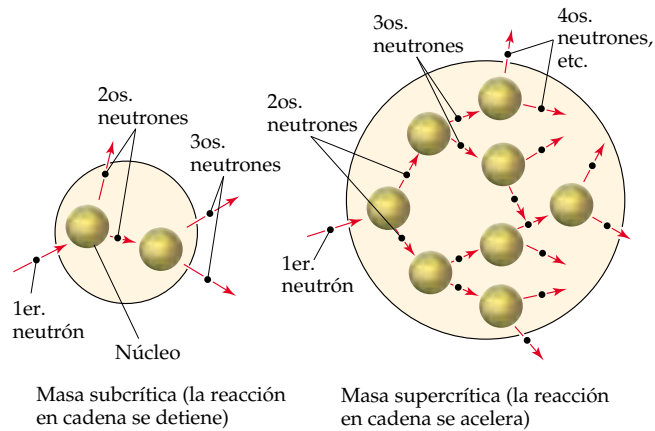
Se han hallado más de 200 isótopos de 35 elementos distintos entre los productos de fisión del uranio 235, la mayor parte de los cuales son radiactivos.

En promedio, cada fisión de uranio 235 produce 2.4 neutrones. Si una fisión produce 2 neutrones, éstos, a su vez, pueden provocar dos fisiones. Los 4 neutrones así liberados pueden producir cuatro fisiones, y así sucesivamente, como se muestra en la figura 21.15 ▼. El número de fisiones y la energía liberada crecen rápidamente, y

\* Es posible inducir la fisión de otros núcleos pesados. Sin embargo, estos tres son los únicos que tienen importancia práctica.

► **Figura 21.15** Reacción de fisión en cadena, en la que cada fisión produce dos neutrones. El proceso causa la aceleración de la velocidad de fisión, con el número de fisiones duplicándose potencialmente en cada etapa.





◀ **Figura 21.16** La reacción en cadena de una masa subcrítica se detiene pronto porque los neutrones salen de la masa sin provocar fisión. A medida que el tamaño de la masa aumenta, menos neutrones consiguen escapar. En una masa supercrítica, la reacción en cadena se puede acelerar.

si el proceso no se controla, el resultado es una violenta explosión. Las reacciones que se multiplican de este modo se llaman **reacciones en cadena**.

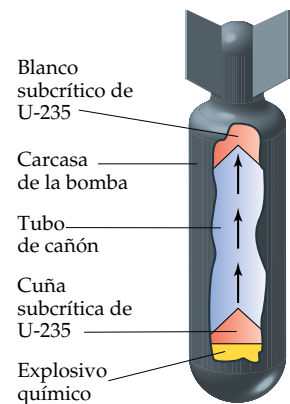
Para que se lleve a cabo una reacción de fisión en cadena, la muestra de material fisionable debe tener cierta masa mínima. De lo contrario, los neutrones escapan de la muestra antes de tener la oportunidad de golpear otros núcleos y provocar más fisiones. La cadena se detiene si se pierden suficientes neutrones. La cantidad de material fisionable lo suficientemente grande para mantener una reacción en cadena con una velocidad de fisión constante es la **masa crítica**. Cuando está presente una masa crítica del material, un neutrón de cada fisión, en promedio, sirve ulteriormente para producir otra fisión. La masa crítica del uranio 235 es de alrededor de 1 kg. Si está presente más de una masa crítica de material fisionable, son muy pocos los neutrones que escapan. En consecuencia, la reacción en cadena multiplica el número de fisiones y puede desembocar en una explosión nuclear. Una masa que excede la masa crítica recibe el nombre de **masa supercrítica**. En la figura 21.16 ▲ se ilustra el efecto de la masa en una reacción de fisión.

La figura 21.17 ► muestra un diagrama de la primera bomba atómica utilizada con fines bélicos: la bomba que se dejó caer sobre Hiroshima, Japón, el 6 de agosto de 1945. Para iniciar una reacción de fisión se juntan violentamente, por medio de explosivos químicos, dos masas subcríticas de uranio 235. Juntas, las masas de uranio forman una masa supercrítica que da origen a una reacción en cadena rápida y sin control y, en último término, a una explosión nuclear. La energía liberada por la bomba que se dejó caer sobre Hiroshima era equivalente a la de 20 000 toneladas de TNT (por esta razón se describe como una bomba de 20 kilotones). Por desgracia, el diseño básico de una bomba atómica a base de fisión es bastante simple. Los materiales fisionables están potencialmente disponibles para cualquier país que cuente con un reactor nuclear. Esta sencillez ha dado por resultado la proliferación de las armas atómicas.

## Reactores nucleares

La energía que las centrales nucleoelectricas generan es producto de la fisión nuclear. El "combustible" del reactor nuclear es una sustancia fisionable, como el uranio 235. Típicamente, el uranio se enriquece hasta alrededor de 3% de uranio 235 y después se usa en forma de pastillas de  $\text{UO}_2$ . Estas pastillas de uranio enriquecido se encierran en tubos de circonio o de acero inoxidable. Unas barras compuestas de materiales como cadmio o boro regulan el proceso de fisión absorbiendo neutrones. Estas *barras de control* regulan el flujo de neutrones de modo que la reacción nuclear sea autosuficiente, y al mismo tiempo impiden que el núcleo del reactor se sobrecaliente.\*

\* El núcleo del reactor no puede alcanzar niveles supercríticos ni estallar con la violencia de una bomba atómica porque la concentración de uranio 235 es demasiado pequeña. Sin embargo, si el núcleo se sobrecalienta, el daño podría ser suficiente para liberar materiales radiactivos en el ambiente.



▲ **Figura 21.17** Diseño de bomba atómica. Se utiliza un explosivo convencional para juntar dos masas subcríticas a fin de formar una masa supercrítica.

## Una perspectiva más detallada La aurora de la era atómica

La fisión del uranio 235 se logró, por primera vez, a finales de los años treinta por Enrico Fermi y sus colegas de Roma, y poco tiempo después por Otto Hahn y sus colaboradores de Berlín. Ambos grupos intentaban producir elementos transuránicos. En 1938 Hahn identificó al bario entre sus productos de reacción. Esta observación lo intrigó, y Hahn puso en duda la identificación por ser tan inesperada la presencia de bario. Hahn envió una carta donde describía sus experimentos a Lisa Meitner, una antigua colaboradora. Meitner se vio obligada a dejar Alemania debido al antisemitismo del Tercer Reich, y se había establecido en Suecia. Ella conjeturó que el experimento de Hahn indicaba que estaba ocurriendo un nuevo proceso nuclear en el que el uranio 235 se dividía, al cual llamó *fisión nuclear*.

Meitner comunicó este descubrimiento a su sobrino, Otto Frisch, un físico que trabajaba en el instituto de Niels Bohr en Copenhague. Frisch repitió el experimento, corroboró las observaciones de Hahn, y descubrió además que intervenían energías enormes. En enero de 1939 Meitner y Frisch publicaron un breve artículo donde describían la nueva reacción. En marzo de 1939, Leo Szilard y Walter Zinn de la Universidad de Columbia descubrieron que en cada fisión se producen más neutrones que los que se utilizan. Como hemos visto, esto permite que se lleve a cabo una reacción en cadena.

La noticia de estos descubrimientos y la conciencia de su uso potencial en dispositivos explosivos se difundió rápidamente en la comunidad científica. Varios científicos persuadieron finalmente a Albert Einstein, el físico más famoso de la época, a escribir una carta al presidente Roosevelt para exponer las implicaciones de estos descubrimientos. La carta de Einstein, escrita en agosto de 1939, describía las posibles aplicaciones militares de la fisión nuclear y ponía de relieve el peligro que representarían las armas basadas en la fisión, en caso de que los nazis las perfeccionaran. Roosevelt juzgó imperativo que Estados Unidos investigase la posibilidad de disponer de

tales armas. Hacia finales de 1941 se tomó la decisión de construir una bomba con base en la reacción de fisión. Se inició entonces un gigantesco proyecto de investigación, conocido como el “Proyecto Manhattan”.

El 2 de diciembre de 1942 se consiguió la primera reacción de fisión nuclear en cadena autosustentable en una cancha de squash abandonada de la Universidad de Chicago (Figura 21.18 ▼). Este logro dio lugar a la creación de la primera bomba atómica, en el Laboratorio Nacional de Los Álamos, en Nuevo México, en julio de 1945. En agosto de 1945 Estados Unidos dejó caer bombas atómicas sobre dos ciudades japonesas: Hiroshima y Nagasaki. La era nuclear había llegado.

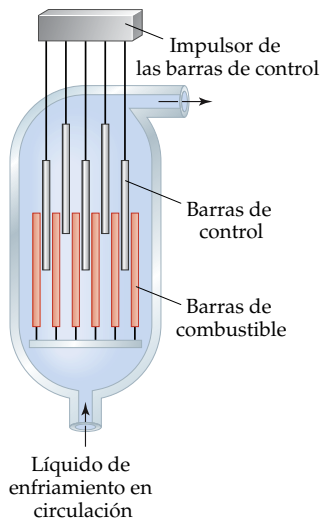


▲ **Figura 21.18** El primer reactor de fisión nuclear autosustentable se construyó en una cancha de squash en la Universidad de Chicago. La pintura representa a los científicos que observan al reactor autosustentable el 2 de diciembre de 1942.

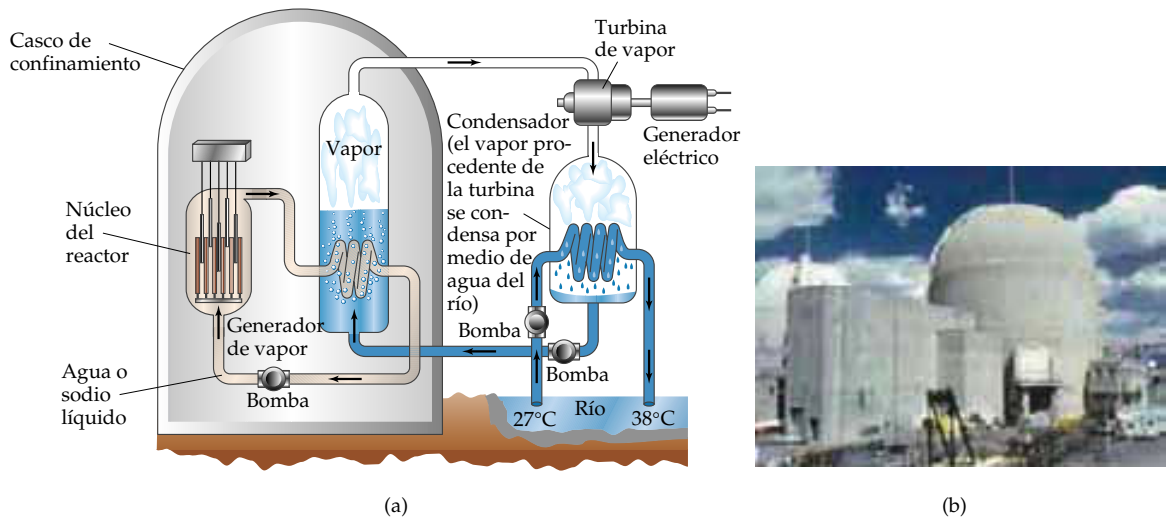
El reactor se pone en marcha mediante una fuente emisora de neutrones, y se controla la velocidad de reacción insertando las barras de control a mayor profundidad en el núcleo del reactor, donde se lleva a cabo la fisión (Figura 21.19 ◀). El núcleo del reactor contiene además un *moderador*, cuya función es retardar la velocidad de los neutrones para que el combustible los capture con más facilidad. Un *líquido de enfriamiento* circula a través del núcleo del reactor para absorber el calor generado por la fisión nuclear. El líquido de enfriamiento también puede servir como moderador de los neutrones.

El diseño de una central nucleoelectrónica es básicamente el mismo que el de una central eléctrica que quema combustibles fósiles (salvo que hay un núcleo de reactor en lugar del quemador). En ambos casos se utiliza vapor de agua para impulsar una turbina conectada a un generador eléctrico. Es preciso condensar el vapor; por consiguiente, se necesita más agua de enfriamiento, la cual se obtiene, por lo general, de una fuente grande como un río o un lago. El diseño de la central nucleoelectrónica que se muestra en la figura 21.20 ► es actualmente el de uso más extendido. El refrigerante primario, que pasa a través del corazón del reactor, está en un sistema cerrado. Los otros refrigerantes nunca atraviesan el núcleo del reactor. Esto reduce la posibilidad de un posible escape de productos radiactivos del corazón del reactor. Además, el reactor está rodeado de una armadura (“chaqueta”) de concreto para proteger al personal y a los residentes de los alrededores contra la radiación, y también al reactor contra fuerzas externas.

Los productos de fisión se acumulan durante el funcionamiento del reactor. Estos productos reducen la eficiencia del reactor porque capturan neutrones. Es necesario parar el reactor periódicamente para reponer o reprocesar el combustible



▲ **Figura 21.19** Núcleo de reactor con elementos de combustible, barras de control y líquido de enfriamiento.



▲ **Figura 21.20** (a) Diseño básico de una central nucleoelectrica. El calor producido por el núcleo o "corazón" del reactor es transportado por un líquido de enfriamiento, como agua o sodio líquido, a un generador de vapor. El vapor de agua así producido impulsa un generador eléctrico. (b) Central nucleoelectrica de Salem, Nueva Jersey. Obsérvese el casco de contención de concreto con forma de domo.

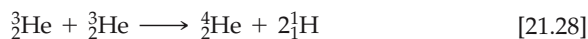
nuclear. Cuando se extraen del reactor las barras de combustible, inicialmente son muy radiactivas. La intención original era guardarlas durante varios meses en estanques anexos al reactor para permitir la desintegración de los núcleos radiactivos de vida corta. Después serían transportados en recipientes blindados a instalaciones reprocesadoras donde se separaría el combustible de los productos de fisión. Sin embargo, las instalaciones reprocesadoras se han visto plagadas de dificultades técnicas, y existe una intensa oposición al transporte de residuos nucleares por carretera. Aun si las dificultades de transporte se pudiesen resolver, el elevado nivel de radiactividad del combustible agotado convierte el reprocesamiento en una actividad peligrosa. Por ahora, las barras de combustible agotado simplemente se están almacenando en los terrenos del reactor.

El almacenamiento plantea un problema de gran magnitud porque los productos de fisión son extremadamente radiactivos. Se estima que se necesitan 20 vidas medias para que su radiactividad alcance niveles aceptables para la exposición biológica. Con base en la vida media de 28.8 años del estroncio 90, uno de los productos más duraderos y peligrosos, será necesario guardar los residuos durante 600 años. Si no se extrae el plutonio 239, el periodo de almacenamiento tendrá que ser más prolongado porque el plutonio 239 tiene una vida media de 24 000 años. Por otra parte, la extracción del plutonio 239 representa una ventaja, pues se puede utilizar como combustible fisionable.

Actualmente se realiza un considerable esfuerzo de investigación encaminado a la eliminación de los residuos radiactivos. De momento, las posibilidades más atractivas parecen ser la formación de vidrio, cerámica o roca sintética a partir de los residuos, como un medio para inmovilizarlos. Estos materiales sólidos se colocarían en recipientes de gran durabilidad y resistencia a la corrosión y se enterrarían a gran profundidad. Estados Unidos investiga actualmente el monte Yucca de Nevada como un posible sitio para depositar estos materiales. Dado que la radiactividad persistirá por largo tiempo, se debe tener la seguridad de que los sólidos y sus recipientes no se agrietarán debido al calor generado por la desintegración nuclear, lo que permitiría que la radiactividad encontrara un camino hacia las reservas de aguas freáticas.

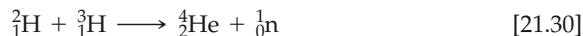
## 21.8 Fusión nuclear

Recuérdese (Sección 21.6) que se produce energía cuando se fusionan núcleos ligeros para formar otros más pesados. A reacciones de este tipo se debe la energía que genera el Sol. Los estudios espectroscópicos indican que el Sol está compuesto de 73% de H, 26% de He y sólo 1% de todos los demás elementos, en masa. Entre los diversos procesos de fusión que se piensa se llevan a cabo están los siguientes:



Se han propuesto teorías para explicar la generación de los demás elementos por procesos de fusión.

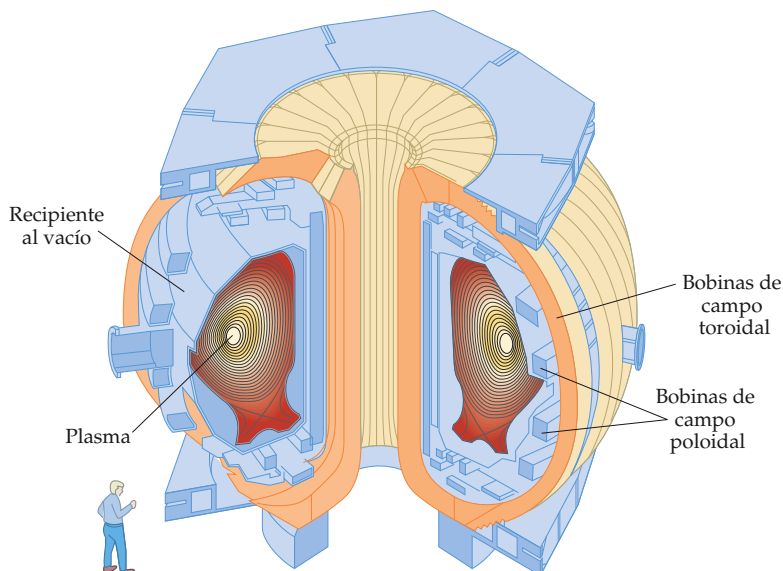
La fusión resulta atractiva como fuente de energía debido a la disponibilidad de isótopos ligeros y porque, en general, los productos de fusión no son radiactivos. Pese a lo anterior, actualmente no se utiliza la fusión para generar energía. El problema radica en que se necesita aplicar energías muy grandes para vencer la repulsión entre los núcleos. Estas energías se logran por medio de temperaturas elevadas. Es por ello que a las reacciones de fusión también se les conoce como **reacciones termónucleares**. La temperatura más baja que se requiere para cualquier fusión es la necesaria para fusionar deuterio ( ${}^2_1\text{H}$ ) y tritio ( ${}^3_1\text{H}$ ) como se muestra en la ecuación 21.30. Esta reacción requiere una temperatura de alrededor de 40,000,000 K:



Estas temperaturas tan elevadas se han alcanzado utilizando una bomba atómica para iniciar el proceso de fusión. Esto se hace en la bomba termonuclear, o de hidrógeno. Este método, sin embargo, resulta inaceptable para la generación regulada de energía.

Es necesario resolver numerosos problemas para hacer de la fusión una fuente práctica de energía. Además de las altas temperaturas necesarias para iniciar la reacción, se tiene el problema de confinar ésta. Ningún material estructural conocido es capaz de soportar las altísimas temperaturas que la fusión exige. Las investigaciones se han concentrado en el uso de un aparato llamado *tokamak*, que utiliza potentes campos magnéticos para confinar y calentar la reacción (Figura 21.21 ▼). Se han alcan-

► **Figura 21.21** Dibujo del reactor experimental de fusión tokamak. Un tokamak es en esencia un túnel magnético en forma de dona que sirve para confinar y calentar núcleos en un esfuerzo por provocar la fusión.



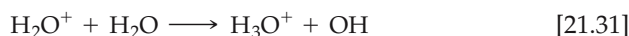
zados temperaturas cercanas a los 3 000 000 K en un tokamak, pero éstas no bastan para iniciar una fusión continua. Se han realizado, además, numerosas investigaciones encaminadas al uso de potentes láseres para generar las temperaturas necesarias.

## 21.9 Efectos biológicos de la radiación

Somos objeto de un bombardeo continuo de radiación proveniente de fuentes naturales y artificiales. Por ejemplo, estamos expuestos a la radiación infrarroja, ultravioleta y visible del Sol, a ondas de radio de las estaciones de radio y televisión, microondas de los hornos de microondas y rayos X de diversos procedimientos médicos. También estamos expuestos a la radiactividad del suelo y de otros materiales naturales. Es necesario entender las diferentes energías de estos diversos tipos de radiación a fin de comprender sus variados efectos sobre la materia.

Cuando la materia absorbe radiación, la energía de ésta puede excitar o ionizar la materia. Hay excitación cuando la radiación absorbida excita los electrones a estados energéticos más altos o aumenta el movimiento de las moléculas haciéndolas desplazarse, vibrar o girar. Se produce ionización cuando la radiación arranca un electrón a un átomo o molécula. En general, la radiación que provoca la ionización, llamada **radiación ionizante**, es mucho más nociva para los sistemas biológicos que la radiación que no la provoca. Esta última, conocida como **radiación no ionizante**, es por lo general de menor energía, como la radiación electromagnética de radiofrecuencias (Sección 6.2) o los neutrones “lentos”. Casi todos los tejidos vivos contienen al menos 70% de agua en masa. Cuando se irradian tejidos vivos, las moléculas de agua absorben la mayor parte de la radiación. Por tanto, es común definir la radiación ionizante como la radiación capaz de ionizar agua, un proceso que requiere una energía mínima de 1216 kJ/mol. Los rayos alfa, beta y gamma (así como los rayos X y la radiación ultravioleta de mayor energía) poseen energías por encima de esta cantidad y son, por consiguiente, formas de radiación ionizante.

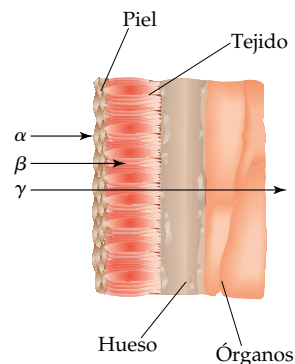
Cuando la radiación ionizante atraviesa tejidos vivos, las moléculas de agua pierden electrones y forman iones  $\text{H}_2\text{O}^+$  sumamente reactivos. Un ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  reacciona con otra molécula de agua para formar un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  y una molécula neutra de OH:



La inestable y muy reactiva molécula OH es un **radical libre**, esto es, una sustancia con uno o más electrones no apareados, como se ve en la siguiente estructura de Lewis de esta molécula:  $\cdot\ddot{\text{O}}-\text{H}$ . Se suele destacar la presencia del electrón no apareado escribiendo la especie con un solo punto:  $\cdot\text{OH}$ . En las células y tejidos, estas partículas atacan una multitud de biomoléculas del entorno y producen nuevos radicales libres, los que, a su vez, atacan otros compuestos. Es así como la formación de un solo radical libre inicia un gran número de reacciones químicas que, en último término, trastornan el funcionamiento normal de las células.

El daño producido por la radiación depende de la actividad y energía de la radiación, de la duración de la exposición, y del hecho de que la fuente esté dentro o fuera del organismo. Fuera del cuerpo, los rayos gamma son particularmente nocivos porque penetran los tejidos humanos con gran eficacia, al igual que los rayos X. En consecuencia, el daño que causan no se limita a la piel. En cambio, la piel detiene casi todos los rayos alfa, y los rayos beta sólo consiguen penetrar aproximadamente 1 cm más allá de la superficie de la piel (Figura 21.22 ►). Por consiguiente, ninguna de estas radiaciones es tan peligrosa como los rayos gamma a menos que la fuente de radiación entre en el cuerpo de alguna forma. Dentro del cuerpo, los rayos alfa son particularmente peligrosos porque transfieren con gran eficiencia su energía a los tejidos circundantes, e inician así daños considerables.

En general, los tejidos que muestran mayor daño a consecuencia de la radiación son los que se reproducen con rapidez, como la médula ósea, los tejidos formadores de la sangre y los nódulos linfáticos. El efecto principal de una exposición prolongada a dosis bajas de radiación es que favorece el cáncer. El cáncer se debe a daños



▲ **Figura 21.22** Capacidad penetrante relativa de las radiaciones alfa, beta y gamma.

sufridos por el mecanismo regulador del crecimiento de las células, los cuales inducen a las células a reproducirse sin control. La leucemia, que se caracteriza por el crecimiento excesivo de glóbulos blancos de la sangre, es probablemente el principal problema de cáncer asociado con la radiación.

En vista de los efectos biológicos de la radiación, es importante establecer si los niveles de exposición a la radiación no ofrece peligro. Desafortunadamente, los intentos por fijar normas realistas se han visto obstaculizados por el desconocimiento de los efectos de la exposición prolongada a la radiación. Los científicos interesados en fijar normas de sanidad se han basado en la hipótesis de que los efectos de la radiación son proporcionales a la exposición, incluso en dosis bajas. Se supone que cualquier cantidad de radiación origina cierto riesgo finito de lesión, y los efectos de las dosis altas se extrapolan a las más pequeñas. En cambio, otros científicos piensan que existe un umbral por debajo del cual la radiación no representa un riesgo. En tanto las pruebas científicas no nos permitan definir la cuestión con cierta confianza, es más seguro suponer que incluso los niveles bajos de radiación plantean cierto peligro.

### Dosis de radiación

Dos unidades de uso común que se usan para medir la cantidad de exposición a la radiación son el *gray* y el *rad*. El **gray** (Gy), que es la unidad SI de dosis absorbida, corresponde a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de tejido. El **rad** (*radiation absorbed dose*; dosis de radiación absorbida) corresponde a la absorción de  $1 \times 10^{-2}$  J de energía por kilogramo de tejido. Por tanto,  $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ . El rad es la unidad de uso más frecuente en medicina.

No todas las formas de radiación dañan los materiales biológicos con la misma eficiencia. Un rad de radiación alfa, por ejemplo, puede producir más daño que un rad de radiación beta. Para hacer la corrección de estas diferencias, la dosis de radiación se multiplica por un factor que mide el daño biológico relativo provocado por la radiación. Este factor de multiplicación se conoce como la *efectividad biológica relativa* de la radiación (*RBE*, por sus siglas en inglés). La RBE es de aproximadamente 1 en el caso de la radiación gamma y beta, y de 10 en el de la radiación alfa. El valor exacto de la RBE varía con la rapidez de la dosis, la dosis total y el tipo de tejido afectado. El producto de la dosis de radiación en rads y la RBE de la radiación proporciona la dosis efectiva en unidades de **rem** (*roentgen equivalent in man*; equivalente en roentgens en el hombre):

$$\text{Número de rem} = (\text{número de rad})(\text{RBE}) \quad [21.32]$$

La unidad SI de dosis efectiva es el sievert (Sv), que se obtiene multiplicando la RBE por la dosis de radiación: el gray; por tanto,  $1 \text{ Sv} = 100 \text{ rem}$ . El rem es la unidad de daño por radiación que se emplea habitualmente en medicina.

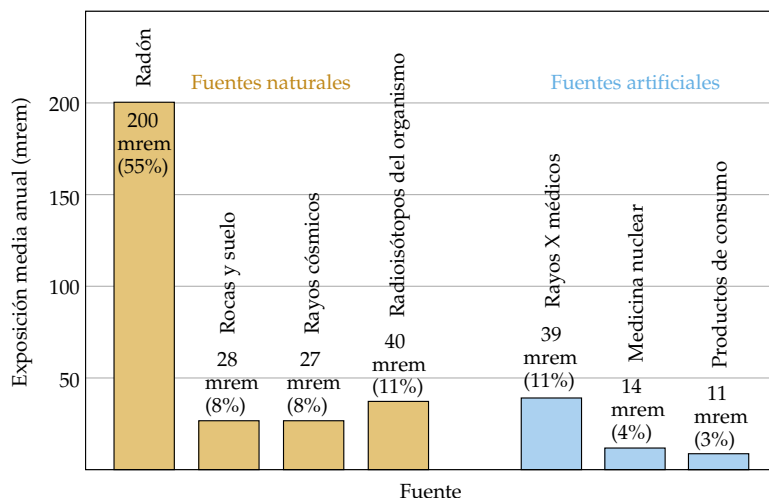
En la tabla 21.7 se presentan los efectos de la exposición de corto plazo a la radiación. Una exposición de 600 rem es mortal para casi cualquier ser humano. Para poner este número en perspectiva, una radiografía dental representativa implica una exposición de alrededor de 0.5 mrem. La exposición media de una persona en un año debida a todas las fuentes naturales de radiación ionizante (llamada *radiación de fondo*) es de alrededor de 360 mrem.

**TABLA 21.7** Efectos de la exposición de corta duración a la radiación

Dosis (rem)	Efecto
0 a 25	No hay efectos clínicos detectables
25 a 50	Disminución temporal leve de la cuenta de glóbulos blancos
100 a 200	Náusea; notable disminución de los glóbulos blancos
500	Muerte de la mitad de la población expuesta dentro de los 30 días siguientes a la exposición

### Radón

El gas noble radiactivo radón ha sido objeto de mucha publicidad en años recientes como riesgo potencial para la salud. El radón 222 es un producto de la serie de desintegración nuclear del uranio 238 (Figura 21.4), y se genera continuamente conforme se desintegra el uranio de las rocas y el suelo. Como lo indica la figura 21.23, se estima que la exposición al radón constituye más de la mitad de los 360 mrem de exposición anual media a la radiación ionizante.



◀ **Figura 21.23** Gráfica de las fuentes de la exposición promedio anual de la población estadounidense a radiación de alta energía. La exposición media anual total es de 360 mrem. (Datos tomados de "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Report 93, 1987, National Council on Radiation Protection.)



## Química y vida Radioterapia

La radiación de alta energía representa un peligro para la salud en virtud del daño que produce en las células. La radiación destruye o daña las células sanas y origina trastornos fisiológicos. Sin embargo, la radiación también destruye las *células enfermas*, entre ellas las células cancerosas. Todos los cánceres se caracterizan por el crecimiento sin control de células anormales. Este crecimiento produce masas de tejido anormal llamadas *tumores malignos*. Los tumores malignos pueden tener como causa la exposición de células sanas a radiación de alta energía. Sin embargo, y de modo un poco paradójico, es posible destruir los tumores malignos exponiéndolos a la misma radiación, porque las células que se reproducen rápidamente son muy susceptibles al daño por radiación. Por consiguiente, las células cancerosas son más susceptibles a ser destruidas por la radiación que las sanas, lo cual permite usar eficazmente la radiación en el tratamiento del cáncer. Ya en 1904 unos médicos intentaron usar la radiación emitida por sustancias radiactivas para tratar tumores destruyendo la masa de tejido enfermo. El tratamiento de enfermedades mediante radiación de alta energía se llama *radioterapia*.

Hoy en día se utilizan muchos radionúclidos diferentes en radioterapia. Algunos de los más comúnmente usados se muestran, junto con su vida media, en la tabla 21.8 ▼. Casi todas las vidas medias son muy cortas, lo que significa que estos radioisótopos emiten gran cantidad de radiación en un tiempo corto (Figura 21.24 ►).

**TABLA 21.8** Algunos radioisótopos que se utilizan en radioterapia

Isótopo	Vida media	Isótopo	Vida media
$^{32}\text{P}$	14.3 días	$^{137}\text{Cs}$	30 años
$^{60}\text{Co}$	5.26 años	$^{192}\text{Ir}$	74.2 días
$^{90}\text{Sr}$	28.8 años	$^{198}\text{Au}$	2.7 días
$^{125}\text{I}$	60.25 días	$^{222}\text{Rn}$	3.82 días
$^{131}\text{I}$	8.04 días	$^{226}\text{Ra}$	1600 años



▲ **Figura 21.24** Frascos que contienen una sal de cesio 137, que se usa en radioterapia. El resplandor azul se debe a la radiactividad del cesio. En Goiânia, Brasil, en 1987, se dejó un cilindro con cesio 137 en una clínica médica abandonada. El cilindro fue descubierto por la gente del pueblo, a quienes fascinó el extraño resplandor azul sin sospechar de qué se trataba. Los resultados fueron trágicos: cuatro personas murieron por exposición a la radiación, y 249 más sufrieron contaminación.



La fuente de radiación para la radioterapia puede estar dentro o fuera del cuerpo. En casi todos los casos la radioterapia utiliza radiación gamma de alta energía emitida por radioisótopos. Las radiaciones alfa y beta que no son tan penetrantes como la radiación gamma, pueden bloquearse apropiadamente. Por ejemplo, el  $^{192}\text{Ir}$  se suele administrar en forma de “semillas” consistentes en una masa de isótopo radiactivo recubierta con una capa de 0.1 mm de platino metálico. La capa de platino detiene los rayos alfa y beta, pero los rayos gamma la penetran con facilidad. Las semillas radiactivas se pueden implantar quirúrgicamente en el tumor. En otros casos la fisiología humana permite ingerir el radioisótopo. Por ejemplo, casi todo el yodo del cuerpo humano llega finalmente a la glándula tiroidea (véase el recuadro de “Química y vida” de la Sección 21.6), lo cual permite tratar el cáncer de tiroides suministrando grandes dosis de yodo 131. Para la radioterapia en órganos profundos, donde

un implante quirúrgico no resulta práctico, suele emplearse un “cañón” de  $^{60}\text{Co}$  situado fuera del cuerpo para dirigir un haz de rayos gamma hacia el tumor. También los aceleradores de partículas se utilizan como fuentes externas de radiación de alta energía en radioterapia.

Debido al gran poder de penetración de la radiación gamma, es casi imposible evitar que se dañen células sanas durante la radioterapia. La mayoría de los pacientes sometidos a tratamientos de radioterapia experimentan efectos colaterales desagradables y peligrosos, como fatiga, náusea, caída del cabello, debilitamiento del sistema inmunitario e incluso la muerte. Es por esto que en muchos casos la radioterapia se utiliza sólo cuando fracasan otros tratamientos, como la *quimioterapia* (tratamiento del cáncer con fármacos potentes). No obstante, la radioterapia es una de las principales armas con que se cuenta en la lucha contra el cáncer.

La interacción entre las propiedades químicas y nucleares del radón lo convierten en un peligro para la salud. Por ser un gas noble, el radón es extremadamente poco reactivo y, por consiguiente, escapa sin dificultad del suelo sin reaccionar químicamente a su paso. Se inhala y se exhala fácilmente sin efectos químicos directos. Sin embargo, la vida media del  $^{222}\text{Rn}$  es de sólo 3.82 días. Se descompone en un radioisótopo del polonio con pérdida de una partícula alfa:



Debido a la vida media tan corta del radón y a que las partículas alfa tienen una RBE alta, se considera al radón como una causa probable de cáncer pulmonar. Peor aún, sin embargo, resulta el producto de desintegración, el polonio 218, que es un sólido emisor alfa con una vida media aún más corta (3.11 min) que la del radón 222:



Los átomos de polonio 218 pueden quedar atrapados en los pulmones, donde “bañan” continuamente el delicado tejido con radiación alfa nociva. Se estima que el daño resultante es la causa de hasta el 10% de las muertes por cáncer pulmonar.

La Dirección de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) recomienda que los niveles de radón 222 en los hogares no excedan de 4 pCi por litro de aire. Las viviendas ubicadas en zonas donde el contenido de uranio natural del suelo es alto suelen tener niveles mucho mayores que ése. Como resultado del conocimiento público del problema, es fácil conseguir equipos para ensayo de radón en muchas partes de Estados Unidos (Figura 21.25 ◀).



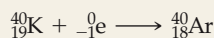
▲ **Figura 21.25** Equipo casero para ensayo de radón. Equipos de esta clase están disponibles para medir los niveles de radón en casa.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 21: Agrupando conceptos

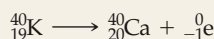
El ion potasio está presente en los alimentos y es un nutriente indispensable para el cuerpo humano. Uno de los isótopos naturales del potasio, el potasio 40, es radiactivo. El potasio 40 tiene una abundancia natural de 0.0117% y una vida media  $t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$  años; sufre desintegración radiactiva de tres formas: el 98.2% por captura de electrones; el 1.35% por emisión beta y el 0.49% por emisión de positrones. (a) ¿Por qué es de esperar que el  $^{40}\text{K}$  sea radiactivo? (b) Escriba las ecuaciones nucleares de las tres modalidades de desintegración del  $^{40}\text{K}$ . (c) ¿Cuántos iones  $^{40}\text{K}^+$  están presentes en 1.00 g de KCl? (d) ¿Cuánto tiempo tarda el 1.00% del  $^{40}\text{K}$  de una muestra en sufrir desintegración radiactiva?

**Solución** (a) El núcleo de  $^{40}\text{K}$  contiene 19 protones y 21 neutrones. Son muy pocos los núcleos estables con número impar tanto de protones como de neutrones. ∞ (Sección 21.2)

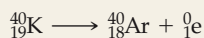
(b) La captura de electrones es la captura de un electrón de las capas internas ( ${}_{-1}^0\text{e}$ ) por el núcleo:



La emisión beta es la pérdida de una partícula beta ( ${}_{-1}^0\text{e}$ ) por el núcleo:



La emisión de positrones es la pérdida de  ${}_{+1}^0\text{e}$  por el núcleo:



(c) El número total de iones  $\text{K}^+$  de la muestra es

$$(1.00 \text{ g KCl}) \left( \frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol K}^+}{1 \text{ mol KCl}} \right) \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ K}^+}{1 \text{ mol K}^+} \right) = 8.08 \times 10^{21} \text{ iones K}^+$$

De éstos, el 0.0117% son iones  ${}^{40}\text{K}^+$ :

$$(8.08 \times 10^{21} \text{ iones K}^+) \left( \frac{0.0117 \text{ }^{40}\text{ iones K}^+}{100 \text{ iones K}^+} \right) = 9.45 \times 10^{17} \text{ iones }^{40}\text{K}^+$$

(d) La constante de desintegración (constante de velocidad) para la desintegración radiactiva se calcula a partir de la vida media con base en la ecuación 21.20:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1.28 \times 10^9 \text{ años}} = (5.41 \times 10^{-10})/\text{año}$$

La ecuación de velocidad (Ecuación 21.19) permite calcular el tiempo necesario:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

$$\ln \frac{99}{100} = -((5.41 \times 10^{-10})/\text{año})t$$

$$-0.01005 = -((5.41 \times 10^{-10})/\text{año})t$$

$$t = \frac{-0.01005}{(-5.41 \times 10^{-10})/\text{año}} = 1.86 \times 10^7 \text{ años}$$

Esto es, deben transcurrir 18.6 millones de años para que se desintegre tan sólo el 1.00% del  ${}^{40}\text{K}$  de una muestra.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 21.1** El núcleo contiene protones y neutrones, los cuales se conocen como **nucleones**. Los núcleos **radiactivos** emiten radiación espontáneamente. Estos núcleos radiactivos reciben el nombre de **radionúclidos**, y los átomos que los contienen se llaman **radioisótopos**. Cuando un radionúclido se descompone, se dice que sufre desintegración radiactiva. En las ecuaciones nucleares, los reactivos y productos de los núcleos se representan mostrando su número de masa y su número atómico, así como su símbolo químico. Los totales de los números de masa de ambos lados de la ecuación son iguales; los totales de los números atómicos de ambos lados también son iguales. Existen cinco tipos comunes de desintegración radiactiva: emisión de **partículas alfa** ( ${}^4_2\text{He}$ ), emisión de **partículas beta** ( ${}_{-1}^0\text{e}$ ), emisión de **positrones**, **captura de electrones** y emisión de **radiación gamma** ( ${}^0_0\gamma$ ).

**Sección 21.2** La razón de neutrones a protones es un factor importante para determinar la estabilidad nuclear. Si se compara la razón de neutrones a protones de un núclido con

la de los que están en el cinturón de estabilidad, se puede predecir el modo de desintegración radiactiva. En general, los núcleos ricos en neutrones tienden a emitir partículas beta; los núcleos ricos en protones tienden a emitir positrones o a sufrir captura de electrones; y los núcleos pesados tienden a emitir partículas alfa. La presencia de **números mágicos** de nucleones y un número par de protones y de neutrones también contribuyen a determinar la estabilidad de un núcleo. Un núclido puede sufrir una serie de etapas de desintegración antes de formar un núclido estable. Esta serie de etapas es una **serie radiactiva**, o **serie de desintegración nuclear**.

**Sección 21.3** Se provocan **transmutaciones nucleares**, esto es, conversiones inducidas de un núcleo en otro, bombardeando núcleos con partículas con carga o con neutrones. Los **aceleradores de partículas** aumentan la energía cinética de las partículas con carga positiva, lo cual permite a estas partículas vencer la repulsión electrostática que ejerce el núcleo. Las transmutaciones nucleares se usan para producir los

**elementos transuránicos**, que son los elementos de número atómico mayor que el del uranio.

**Secciones 21.4 y 21.5** La unidad SI de actividad de una fuente radiactiva es el **becquerel** (Bq), que se define como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad afín, el **curie** (Ci), corresponde a  $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones por segundo. La desintegración nuclear es un proceso de primer orden. La velocidad de desintegración (**actividad**) es, por tanto, proporcional al número de núcleos radiactivos, y los radionúclidos tienen **vidas medias** constantes. En consecuencia, algunos de ellos sirven para fechar objetos; el  $^{14}\text{C}$ , por ejemplo, se utiliza para fechar ciertos objetos orgánicos.

Los **contadores Geiger** y los **contadores de centelleo** cuentan las emisiones de muestras radiactivas. La facilidad de detección de los radioisótopos también permite usarlos como **radiotrazadores** para seguir los elementos a lo largo de sus reacciones.

**Sección 21.6** La energía que se produce en las reacciones nucleares va acompañada de pérdidas mensurables de masa de conformidad con la relación de Einstein,  $\Delta E = c^2\Delta m$ . La diferencia de masa entre los núcleos y los nucleones de los cuales se componen se conoce como el **defecto de masa**. El defecto de masa de un núclido permite calcular su **energía nuclear de enlace**, esto es, la energía necesaria para separar el núcleo en nucleones individuales. Se produce energía cuando se dividen núcleos pesados (**fisión**) y cuando se fusionan núcleos ligeros (**fusión**).

**Secciones 21.7 y 21.8** El uranio 235, el uranio 233 y el plutonio 239 sufren fisión cuando capturan un neutrón. La reacción nuclear resultante es una **reacción en cadena** nuclear: una reacción en la que los neutrones producto de una fisión provocan reacciones de fisión adicionales. De una reacción

que conserva una velocidad constante se dice que es crítica, y la masa necesaria para mantener esta velocidad constante es una **masa crítica**. Una masa mayor que la masa crítica es una **masa supercrítica**. En los reactores nucleares se regula la fisión para generar energía de forma constante. El núcleo del reactor consta de combustible fisionable, barras de control, un moderador y líquido de enfriamiento. La central nucleoelectrónica se asemeja a una central eléctrica convencional, salvo que tiene un núcleo de reactor en vez de un quemador de combustible. Existe preocupación acerca de la eliminación de los residuos nucleares altamente radiactivos que se generan en las centrales nucleoelectrónicas.

La fusión nuclear requiere temperaturas elevadas porque los núcleos deben tener grandes energías cinéticas para vencer sus repulsiones mutuas. Estas reacciones se conocen por tanto como **reacciones termonucleares**. Aún no se ha logrado generar un proceso de fusión controlado.

**Sección 21.9** La **radiación ionizante** tiene la energía suficiente para arrancar un electrón a una molécula de agua; la radiación con menos energía se llama **radiación no ionizante**. La radiación ionizante genera **radicales libres**, que son sustancias con uno o más electrones no apareados. Los efectos de la exposición prolongada a niveles bajos de radiación no se comprenden en su totalidad, pero por lo regular se supone que el grado de daño biológico varía en proporción directa con el nivel de exposición.

La cantidad de energía depositada en los tejidos biológicos se conoce como dosis de radiación, y se mide en unidades de gray o rad. Un **gray** (Gy) corresponde a una dosis de 1 J/kg de tejido. El **rad** es una unidad más pequeña; 100 rad = 1 Gy. La dosis efectiva, que mide el daño biológico originado por la energía que se deposita, se mide en unidades de rem o sievert (Sv). El **rem** se obtiene multiplicando el número de rad por la efectividad biológica relativa (RBE); 100 rem = 1 Sv.

## Ejercicios

### Radiactividad

- 21.1 Indique el número de protones y de neutrones de los núcleos siguientes: (a)  $^{55}_{25}\text{Mn}$ ; (b)  $^{201}\text{Hg}$ ; (c) potasio 39.
- 21.2 Indique el número de protones y de neutrones de los núcleos siguientes: (a)  $^{26}_{55}\text{Cs}$ ; (b)  $^{119}\text{Sn}$ ; (c) bario 141.
- 21.3 Indique el símbolo de cada una de las partículas siguientes: (a) protón; (b) positrón; (c) partícula beta.
- 21.4 Indique el símbolo de cada una de las partículas siguientes: (a) neutrón; (b) electrón; (c) partícula alfa.
- 21.5 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas de los procesos siguientes: (a) el bismuto 214 sufre desintegración beta; (b) el oro 195 sufre captura de electrones; (c) el potasio 38 sufre emisión de positrones; (d) el plutonio 242 emite radiación alfa.

21.6 Escriba ecuaciones nucleares balanceadas de los procesos siguientes: (a) el neodimio 141 sufre captura de electrones; (b) el oro 201 se desintegra a un isótopo de mercurio; (c) el selenio 81 sufre desintegración beta; (d) el estroncio 83 se desintegra por emisión de positrones.

21.7 Indique el núcleo cuya desintegración genera los productos siguientes: (a) bismuto 211 por desintegración beta; (b) cromo 50 por emisión de positrones; (c) tantalio 179 por captura de electrones; (d) radio 226 por desintegración alfa.

21.8 ¿Qué partícula se produce durante los procesos de desintegración siguientes? (a) el sodio 24 se desintegra a magnesio 24; (b) el mercurio 188 se desintegra a oro 188; (c) el yodo 122 se desintegra a xenón 122; (d) el plutonio 242 se desintegra a uranio 238.

- 21.9** La serie de desintegración radiactiva natural que se inicia con el  ${}^{235}_{92}\text{U}$  concluye con la formación del núcleo estable  ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ . Las desintegraciones se llevan a cabo por una serie de emisiones de partículas alfa y partículas beta. ¿Cuántas emisiones de cada tipo intervienen en esta serie?
- 21.10** Una serie de desintegración radiactiva que se inicia con el  ${}^{232}_{90}\text{Th}$  termina con la formación del núcleo estable  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ . ¿Cuántas emisiones de partículas alfa y cuántas emisiones de partículas beta intervienen en la secuencia de desintegraciones radiactivas?

### Estabilidad nuclear

- 21.11** Prediga el tipo de proceso de desintegración radiactiva de los radionúclidos siguientes: (a)  ${}^8_3\text{B}$ ; (b)  ${}^{68}_{29}\text{Cu}$ ; (c) neptunio 241; (d) cloro 39.
- 21.12** Cada uno de los núcleos siguientes sufre emisión beta o emisión de positrones. Prediga el tipo de emisión en cada caso: (a)  ${}^{66}_{32}\text{Ge}$ ; (b)  ${}^{105}_{45}\text{Rh}$ ; (c) yodo 137; (d) cerio 133.
- 21.13** Indique en cada caso si el núclido está dentro del cinturón de estabilidad de la figura 21.2: (a) neón 24; (b) cloro 32; (c) estaño 108; (d) polonio 216. En los casos negativos, describa un proceso de desintegración nuclear que altere la razón de neutrones a protones en el sentido de mayor estabilidad.
- 21.14** Indique en cada caso si el núclido está dentro del cinturón de estabilidad de la figura 21.2: (a)  ${}^{79}_{35}\text{Br}$ ; (b)  ${}^{94}_{43}\text{Tc}$ ; (c)  ${}^{76}_{36}\text{Kr}$ ; (d)  ${}^{113}_{48}\text{Cd}$ . En los casos negativos, describa un proceso de desintegración nuclear que altere la razón de neutrones a protones en el sentido de mayor estabilidad.
- 21.15** Uno de los núclidos de cada uno de los pares siguientes es radiactivo. Prediga cuál es radiactivo y cuál es estable:
- (a)  ${}^{39}_{19}\text{K}$  y  ${}^{40}_{19}\text{K}$ ; (b)  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$  y  ${}^{208}_{83}\text{Bi}$ ; (c) magnesio 25 y neón 24. Explique sus respuestas.
- 21.16** De cada uno de los pares siguientes, ¿de cuál núclido es de esperar que sea más abundante en la naturaleza? (a)  ${}^{115}_{48}\text{Cd}$  o  ${}^{112}_{48}\text{Cd}$ ; (b)  ${}^{30}_{13}\text{Al}$  o  ${}^{27}_{13}\text{Al}$ ; (c) paladio 106 o paladio 113; (d) xenón 128 o cesio 128. Justifique sus elecciones.
- 21.17** ¿Cuáles de los núclidos siguientes tienen números mágicos tanto de protones como de neutrones? (a) helio 4; (b) carbono 12; (c) calcio 40; (d) níquel 58; (e) plomo 208.
- 21.18** El estaño 112 es un núclido estable, pero el indio 112 es radiactivo, con una vida media de sólo 14 min. ¿Cómo se explica esta diferencia de estabilidad nuclear?
- 21.19** ¿De cuáles de los núclidos siguientes de elementos del grupo 6A es de esperar que sean radiactivos?  ${}^{14}_8\text{O}$ ,  ${}^{32}_{16}\text{S}$ ,  ${}^{78}_{34}\text{Se}$ ,  ${}^{115}_{52}\text{Te}$ , o  ${}^{208}_{84}\text{Po}$ . Justifique sus elecciones.
- 21.20** ¿De cuáles de los núclidos siguientes es de esperar que sean radiactivos? (a)  ${}^{62}_{28}\text{Ni}$ ; (b)  ${}^{58}_{29}\text{Cu}$ ; (c)  ${}^{108}_{47}\text{Ag}$ ; (d) tungsteno 184; (e) polonio 206. Justifique sus elecciones.

### Transmutaciones nucleares

- 21.21** ¿Por qué las transmutaciones nucleares en las que intervienen neutrones son en general más fáciles de lograr que aquéllas en las que intervienen protones o partículas alfa?
- 21.22** Rutherford logró llevar a cabo las primeras reacciones de transmutación nuclear bombardeando núcleos de nitrógeno 14 con partículas alfa. Sin embargo, en el famoso experimento de dispersión de partículas alfa en una lamina de oro (Sección 2.2), sin embargo, no se produjo una reacción de transmutación nuclear. ¿Cuál es la diferencia entre los dos experimentos? ¿Qué sería necesario modificar para llevar a cabo con éxito una reacción de transmutación nuclear con núcleos de oro y partículas alfa?
- 21.23** Complete y balancee las ecuaciones nucleares siguientes agregando la partícula faltante:
- (a)  ${}^{32}_{16}\text{S} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^1_1\text{p} + ?$
- (b)  ${}^7_4\text{Be} + {}^0_{-1}\text{e}(\text{electrón de orbital}) \longrightarrow ?$
- (c)  $? \longrightarrow {}^{187}_{76}\text{Os} + {}^0_{-1}\text{e}$
- (d)  ${}^{98}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^1_0\text{n} + ?$
- (e)  ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{135}_{54}\text{Xe} + 2{}^1_0\text{n} + ?$
- 21.24** Complete y balancee las ecuaciones nucleares siguientes agregando la partícula faltante:
- (a)  ${}^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_5\text{B} \longrightarrow 3{}^1_0\text{n} + ?$
- (b)  ${}^2_1\text{H} + {}^3_2\text{He} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + ?$
- (c)  ${}^1_1\text{H} + {}^{11}_5\text{B} \longrightarrow 3?$
- (d)  ${}^{122}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{122}_{54}\text{Xe} + ?$
- (e)  ${}^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow {}^0_{-1}\text{e} + ?$
- 21.25** Escriba las ecuaciones balanceadas de cada una de las reacciones nucleares siguientes: (a)  ${}^{238}_{92}\text{U}(\text{n}, \gamma){}^{239}_{92}\text{U}$ ; (b)  ${}^{14}_7\text{N}(\text{p}, \alpha){}^{11}_6\text{C}$ ; (c)  ${}^{18}_8\text{O}(\text{n}, \beta){}^{19}_9\text{F}$ .
- 21.26** Escriba las ecuaciones balanceadas de cada una de las reacciones nucleares siguientes: (a)  ${}^{238}_{92}\text{U}(\alpha, \text{n}){}^{241}_{94}\text{Pu}$ ; (b)  ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, \text{p}){}^{17}_8\text{O}$ ; (c)  ${}^{59}_{26}\text{Fe}(\alpha, \beta){}^{63}_{29}\text{Cu}$ .

### Velocidades de desintegración radiactiva

- 21.27** Las sustancias químicas nocivas se suelen destruir mediante tratamientos químicos. Si un ácido se neutraliza con una base, ¿por qué no se puede utilizar un tratamiento químico para destruir los productos radiactivos de un reactor nuclear?
- 21.28** Se ha sugerido que el estroncio 90 (generado en los ensayos nucleares) depositado en un desierto caluroso se desintegraría radiactivamente con más rapidez porque estaría expuesto a temperaturas medias mucho más altas. ¿Es razonable esta sugerencia?
- 21.29** La vida media del tritio (hidrógeno 3) es de 12.3 años. Si se liberan 48.0 mg de tritio de una central nucleoelectrica durante un accidente, ¿qué masa de este núclido quedará al cabo de 12.3 años? ¿Y al cabo de 49.2 años?

- 21.30** Una muestra de 1.000 g de  $^{210}\text{Fr}$  tarda 5.2 minutos en desintegrarse a 0.250 g. ¿Cuál es la vida media del  $^{210}\text{Fr}$ ?
- 21.31** Se preparó una muestra de curio 243. Al cabo de 1 año la actividad de la muestra había descendido de 3012 desintegraciones por segundo a 2921 desintegraciones por segundo. ¿Cuál es la vida media del proceso de desintegración?
- 21.32** Una muestra de zinc 72 tiene una actividad inicial de 2310 centelleos por minuto en un dispositivo que mide el nivel de radiactividad. Al cabo de 120 horas la actividad ha disminuido a 457 centelleos por minuto. ¿Cuál es la vida media del zinc 72?
- 21.33** ¿Cuánto tiempo tarda una muestra de 5.75 mg de  $^{51}\text{Cr}$  en desintegrarse a 1.50 mg si tiene una vida media de 27.8 días?
- 21.34** El cobalto 60 tiene una vida media de 5.26 años. El cobalto 60 de la unidad de radioterapia debe ser reemplazado cuando su radiactividad desciende al 75% de la muestra original. Si la muestra original se adquirió en agosto de 2000, ¿cuándo será necesario reemplazar el cobalto 60?
- [21.35]** El radio 226, que sufre desintegración alfa, tiene una vida media de 1600 años. (a) ¿Cuántas partículas alfa emite en 1.0 min una muestra de 5.0 mg de  $^{226}\text{Ra}$ ? (b) ¿Cuál es la actividad de la muestra en mCi?
- [21.36]** El cobalto 60, que sufre desintegración beta, tiene una vida media de 5.26 años. (a) ¿Cuántas partículas beta emite en 45.5 s una muestra de 2.44 mg de  $^{60}\text{Co}$ ? (b) ¿Cuál es la actividad de la muestra en Bq?
- 21.37** Un artefacto de madera de un templo chino tiene una actividad de  $^{14}\text{C}$  de 24.9 cuentas por minuto, en comparación con una actividad de 32.5 cuentas por minuto de un patrón de antigüedad cero. A partir de la vida media de la desintegración de  $^{14}\text{C}$  (5715 años), determine la antigüedad del artefacto.
- 21.38** La mortaja de tela que envuelve a una momia resulta tener una actividad de  $^{14}\text{C}$  de 8.9 desintegraciones por minuto por gramo de carbono, en comparación con los organismos vivos que sufren 15.2 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. A partir de la vida media de la desintegración de  $^{14}\text{C}$  (5715 años), calcule la antigüedad de la mortaja.
- 21.39** La vida media del proceso  $^{238}\text{U} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$  es de  $4.5 \times 10^9$  años. Una muestra de mineral contiene 50.0 mg de  $^{238}\text{U}$  y 14.0 mg de  $^{206}\text{Pb}$ . ¿Cuál es la antigüedad del mineral?
- 21.40** El potasio 40 se desintegra a argón 40 con una vida media de  $1.27 \times 10^9$  años. ¿Cuál es la antigüedad de una roca cuya razón de masa de  $^{40}\text{Ar}$  a  $^{40}\text{K}$  es de 3.6?

### Cambios de energía

- 21.41** La combustión de un mol de grafito libera 393.5 kJ de energía. ¿Cuál es el cambio de masa concomitante a la pérdida de esta energía?
- 21.42** Típicamente, una balanza analítica de laboratorio mide la masa con una aproximación de 0.1 mg. ¿Cuál sería el cambio de masa concomitante a la pérdida de 0.1 mg de masa?
- 21.43** ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de sodio 23 en protones y neutrones individuales, si el núcleo tiene una masa de 22.983733 uma? ¿Cuánta energía se requiere por mol de este núcleo?
- 21.44** ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de  $^{21}\text{Ne}$  en protones y neutrones individuales, si el núcleo tiene una masa de 20.98846 uma? ¿Cuál es la energía nuclear de enlace de 1 mol de  $^{21}\text{Ne}$ ?
- 21.45** Calcule la energía de enlace por nucleón de los núcleos siguientes: (a)  $^{12}\text{C}$  (masa nuclear, 11.996708 uma); (b)  $^{37}\text{Cl}$  (masa nuclear, 36.956576 uma); (c) bario 137 (masa atómica, 136.905812 uma).
- 21.46** Calcule la energía de enlace por nucleón de los núcleos siguientes: (a)  $^{15}\text{N}$  (masa nuclear, 13.999234 uma); (b)  $^{48}\text{Ti}$  (masa nuclear, 47.935878 uma); (c) mercurio 201 (masa atómica, 200.970277 uma).
- 21.47** La radiación solar que incide en la Tierra equivale a  $1.07 \times 10^{16}$  kJ/min. (a) ¿Cuál es la equivalencia en masa de la energía solar que incide en la Tierra en un periodo de 24 h? (b) Si la energía liberada por la reacción
- $$^{235}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3{}^1_0\text{n}$$
- (masa nuclear del  $^{235}\text{U}$ , 234.9935 uma; masa nuclear del  $^{141}\text{Ba}$ , 140.8833 uma; masa nuclear del  $^{92}\text{Kr}$ , 91.9021 uma) se toma como representativa de la que se lleva a cabo en un reactor nuclear, ¿qué masa de uranio 235 se requiere para igualar el 0.10% de la energía solar que incide en la Tierra en 1.0 día?
- 21.48** Con base en los siguientes valores de masa atómica — $^1\text{H}$ , 1.00782 uma;  $^2\text{H}$ , 2.01410 uma;  $^3\text{H}$ , 3.01605 uma;  $^3\text{He}$ , 3.01603 uma;  $^4\text{He}$ , 4.00260 uma— y la masa del neutrón que se cita en el texto, calcule la energía liberada por mol en cada una de las reacciones nucleares siguientes, todas las cuales son posibilidades para un proceso de fusión regulada:
- (a)  $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \longrightarrow ^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$   
 (b)  $^2_1\text{H} + ^2_1\text{H} \longrightarrow ^3_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$   
 (c)  $^2_1\text{H} + ^3_2\text{He} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_1\text{H}$
- 21.49** ¿Cuál de los núcleos siguientes tiene probablemente el mayor defecto de masa por nucleón? (a)  $^{59}\text{Co}$ ; (b)  $^{11}\text{B}$ ; (c)  $^{118}\text{Sn}$ ; (d)  $^{243}\text{Cm}$ ? Explique su respuesta.
- 21.50** Con base en la figura 21.13, explique por qué se libera energía durante la fisión de núcleos pesados.

### Efectos y usos de los radioisótopos

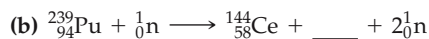
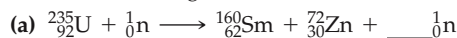
- 21.51** Explique cómo se podría usar el  $^{59}\text{Fe}$  radiactivo (un emisor beta con  $t_{1/2} = 44.5$  días) para determinar en qué cantidad los conejos consiguen convertir cierto compuesto de hierro de su dieta en hemoglobina de la sangre, que contiene átomos de hierro.
- 21.52** El cloro 36 es un buen radiotrazador. Es un emisor beta débil, con  $t_{1/2} = 3 \times 10^5$  años. Describa cómo utilizaría este radiotrazador para llevar a cabo los experimentos siguientes: (a) Establecer si los átomos de cloro del ácido tricloroacético,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , se ionizan a ion cloruro en disolución acuosa. (b) Demostrar que el equilibrio entre

el  $\text{BaCl}_2$  disuelto y el  $\text{BaCl}_2$  sólido de una disolución saturada es un proceso dinámico. (c) Determinar los efectos del pH del suelo en la incorporación de ion cloruro del suelo en la soya.

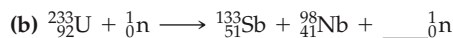
**21.53** Explique la función de los componentes que siguen en un reactor nuclear: (a) barras de control; (b) moderador.

**21.54** Explique los términos siguientes, aplicables a las reacciones de fisión: (a) reacción en cadena; (b) masa crítica.

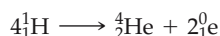
**21.55** Complete y balancee las ecuaciones nucleares de las reacciones de fisión siguientes:



**21.56** Complete y balancee las ecuaciones nucleares de las reacciones de fisión o fusión siguientes:



**21.57** Una parte de la energía solar proviene de la reacción



Esta reacción requiere una temperatura de alrededor de  $10^6$  a  $10^7$  K. ¿Por qué es necesaria una temperatura tan elevada?

**[21.58]** Las barras de combustible agotadas de un reactor de fisión son mucho más radiactivas que las barras de combustible originales. (a) ¿Qué información proporciona acerca de los productos del proceso de fisión en relación con el cinturón de estabilidad (Figura 21.2)? (b) Dado que sólo se liberan dos o tres neutrones por fisión, y sabiendo

que el núcleo que se fisiona tiene una razón de neutrones a protones característica de un núcleo pesado, ¿qué tipos de desintegración es de esperar que predominen entre los productos de fisión?

**21.59** ¿Por qué es el  $\cdot\text{OH}$  mucho más peligroso para un organismo que el  $\text{OH}^-$ ?

**21.60** Represente por medio de estructuras de Lewis los reactivos y productos de la ecuación 21.31. ¿Por qué es el ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  un radical libre?

**21.61** Se expone una rata de laboratorio a una fuente de radiación alfa cuya actividad es de 8.7 mCi. (a) ¿Cuál es la actividad de la radiación en desintegraciones por segundo? ¿Y en becquerel? (b) La rata tiene una masa de 250 g y se expone a la radiación durante 2.0 s; la rata absorbe el 65% de las partículas alfa emitidas, cada una con una energía de  $9.12 \times 10^{-13}$  J. Calcule la dosis absorbida en milrad y gray. (c) Si la RBE de la radiación es de 9.5, calcule la dosis absorbida efectiva en mrem y Sv.

**21.62** Una persona de 65 kg se expone accidentalmente, durante 116 s, a una fuente de 21 mCi de radiación beta proveniente de una muestra de  $^{90}\text{Sr}$ . (a) ¿Cuál es la actividad de la fuente de radiación en desintegraciones por segundo? ¿Y en becquerel? (b) Cada partícula beta tiene una energía de  $8.75 \times 10^{-14}$  J, y la persona absorbe el 6.5% de la radiación. Suponiendo que la radiación absorbida se distribuye en todo el cuerpo de la persona, calcule la dosis absorbida en rad y en gray. (c) Si la RBE de las partículas beta es de 1.0, ¿cuál es la dosis efectiva en mrem y en sievert? (d) Con base en la figura 21.23, ¿cómo se compara la magnitud de esta dosis de radiación con la radiación media?

### Ejercicios adicionales

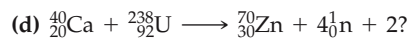
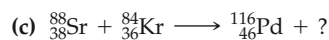
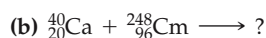
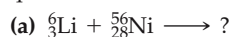
**21.63** El radón 222 se desintegra a un núcleo estable por una serie de tres emisiones alfa y dos emisiones beta. ¿Cuál es el núcleo estable que se forma?

**21.64** Un neutrón libre es inestable y se desintegra en un protón con una vida media de 10.4 min. (a) ¿Qué otra partícula se forma? (b) ¿Por qué no se desintegran los neutrones de los núcleos atómicos con la misma rapidez?

**21.65** Los 13 núclidos conocidos del zinc van del  $^{60}\text{Zn}$  al  $^{72}\text{Zn}$ . Los núclidos presentes en la naturaleza tienen números de masa de 64, 66, 67, 68 y 70. ¿Cuál o cuáles modos de desintegración son de esperar de los núclidos radiactivos del zinc de menor masa? ¿Y de los núclidos de mayor masa?

**21.66** El cloro tiene dos núclidos estables:  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$ . En cambio, el  $^{36}\text{Cl}$  es un núclido radiactivo que se desintegra por emisión beta. (a) ¿Cuál es el producto de la desintegración del  $^{36}\text{Cl}$ ? (b) Con base en las reglas empíricas referentes a la estabilidad nuclear, explique por qué el núcleo de  $^{36}\text{Cl}$  es menos estable que el  $^{35}\text{Cl}$  o el  $^{37}\text{Cl}$ .

**21.67** Los científicos nucleares han sintetizado aproximadamente 1600 núcleos desconocidos en la naturaleza. Se podrían descubrir más aún mediante el bombardeo con iones pesados con ayuda de aceleradores de partículas de alta energía. Complete y balancee las reacciones siguientes, que describen bombardeos con iones pesados:



**[21.68]** El radón 212 es un emisor alfa con una vida media de 25 min. ¿Cuántas partículas alfa emite en 1.0 s una muestra de 1.0 pg de este núclido? ¿Cuál es la actividad de esta muestra en curies?

**[21.69]** El radioisótopo sintético tecnecio 99, que se desintegra por emisión beta, es el isótopo del mayor uso en medicina nuclear. Se recopilaron los siguientes datos de una muestra de  $^{99}\text{Tc}$ :

Desintegraciones por minuto	Tiempo (h)
180	0
130	2.5
104	5.0
77	7.5
59	10.0
46	12.5
24	17.5

Elabore una gráfica de estos datos semejante a la figura 21.7, y determine la vida media. (Puede ser conveniente hacer una gráfica del logaritmo natural de la velocidad de desintegración en función del tiempo; reorganizando la ecuación 21.19 se obtiene la ecuación de una relación lineal entre  $\ln N_t$  y  $t$ ;  $k$  se obtiene de la pendiente.)

- [21.70] De acuerdo con la reglamentación vigente, la dosis máxima permisible de estroncio 90 en el cuerpo de un adulto es de  $1\mu\text{Ci}$  ( $1 \times 10^{-6}$  Ci). Con base en la relación velocidad =  $kN$ , calcule el número de átomos de estroncio 90 al que corresponde esta dosis. ¿A qué masa de estroncio 90 corresponde este número? (La  $t_{1/2}$  del estroncio 90 es de 28.8 años.)
- [21.71] Suponga que tiene un dispositivo detector capaz de contar todas las desintegraciones de una muestra radiactiva de plutonio 239 ( $t_{1/2} = 24\,000$  años). ¿Cuántas cuentas por segundo se obtendrían de una muestra que contiene 0.500 g de plutonio 239? (Pista: Examine las ecuaciones 21.19 y 21.20.)
- 21.72 El acetato de metilo ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ) es producto de la reacción del ácido acético con alcohol metílico. Si se marca el alcohol metílico con oxígeno 18, éste aparece en el acetato de metilo:



¿Cuáles enlaces se rompen en la reacción, el enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol, o bien el enlace O—H del ácido y el enlace C—OH del alcohol? Explique su respuesta.

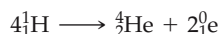
- 21.73 Se ideó un experimento para saber si cierta planta acuática absorbe ion yoduro del agua. Se agregó yodo 131 ( $t_{1/2} = 8.04$  días) como trazador, en forma de ion yoduro, a un tanque donde se hallaban las plantas. La actividad ini-

cial de una muestra de 1.00  $\mu\text{L}$  del agua era de 175 centelleos por minuto. Al cabo de 32 días el nivel de actividad de una muestra de 1.00  $\mu\text{L}$  era de 12.2 cuentas por minuto. ¿Absorbieron las plantas yoduro del agua?

- [21.74] Una muestra de 26.00 g de agua que contiene tritio,  $^3\text{H}$ , emite  $1.50 \times 10^3$  partículas beta por segundo. El tritio es un emisor beta débil, con una vida media de 12.3 años. ¿Qué fracción de todo el hidrógeno de la muestra de agua es tritio? (Pista: Use las ecuaciones 21.19 y 21.20.)
- 21.75 Las masas nucleares del  $^7\text{Be}$ ,  $^9\text{Be}$  y  $^{10}\text{Be}$  son de 7.0147, 9.0100 y 10.0113 uma, respectivamente. ¿Cuál de estos núcleos tiene la máxima energía de enlace por nucleón?
- 21.76 El Sol irradia energía al espacio a razón de  $3.9 \times 10^{26}$  J/s. (a) Calcule la rapidez de pérdida de masa del Sol en kg/s. (b) ¿Cuál es la causa de esta pérdida de masa?
- [21.77] La energía media que se libera en la fisión de un solo núcleo de uranio 235 es de alrededor de  $3 \times 10^{-11}$  J. Si la conversión de esta energía en electricidad en una central nucleoelectrónica tiene una eficiencia de 40%, ¿qué masa de uranio 235 se fisiona en un año en una central que produce 1000 MW (megawatt)? Recuerde que un watt es 1 J/s.
- [21.78] Las determinaciones realizadas en seres humanos en Boston en 1965 y 1966, después de la época de los ensayos con bombas atómicas, indicaron la presencia de alrededor de 2 pCi de radiactividad de plutonio en el individuo promedio. ¿Cuántas desintegraciones por segundo representa este nivel de actividad? Si cada partícula alfa deposita  $8 \times 10^{-13}$  J de energía, y si la persona promedio pesa 75 kg, calcule el número de rad y de rem de radiación en 1 año que aporta este nivel de plutonio.

## Ejercicios integradores

- 21.79 Una muestra de 49.5 mg de perclorato de sodio contiene cloro 36 radiactivo (cuya masa atómica es de 36.0 uma). Si el 31.0% de los átomos de cloro de la muestra son cloro 36 y el resto son átomos de cloro no radiactivos naturales, ¿cuántas desintegraciones por segundo produce esta muestra? La vida media del cloro 36 es de  $3.0 \times 10^5$  años.
- 21.80 Calcule la masa de propano,  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ , que se debe quemar para desprender la misma cantidad de energía que produce la fusión de 1.0 g de hidrógeno en la reacción de fusión siguiente:



Suponga que todos los productos de la combustión de  $\text{C}_3\text{H}_8$  están en fase gaseosa. Utilice los datos del ejercicio 21.48, del apéndice C y del interior de las cubiertas del texto.

- 21.81 Una muestra de un emisor alfa con una actividad de 0.18 Ci se guarda en un recipiente herméticamente cerrado de 15.0 mL a 22°C durante 235 días. (a) ¿Cuántas partículas alfa se forman en este tiempo? (b) Suponiendo que cada partícula alfa se convierte en un átomo de helio, ¿cuál es la presión parcial del helio gaseoso en el recipiente al cabo de este periodo de 235 días?

- [21.82] Se quemaron en  $\text{O}_2$  unas muestras de carbón vegetal de Stonehenge, Inglaterra, y el  $\text{CO}_2$  gaseoso resultante se hizo burbujear en una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (agua de cal), con la consecuente precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . El  $\text{CaCO}_3$  se separó por filtración y se secó. Una muestra de 788 mg del  $\text{CaCO}_3$  mostró una radiactividad de  $1.5 \times 10^{-2}$  Bq debida al carbono 14. En comparación, los organismos vivos sufren 15.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Con base en la vida media del carbono 14 (5715 años), calcule la antigüedad de la muestra de carbón.
- [21.83] Con base en la energía de ionización del agua (1216 kJ/mol), calcule la longitud de onda más larga de radiación electromagnética que se clasifica como radiación ionizante.
- [21.84] Cuando se aniquila un positrón al combinarse con un electrón, el resultado son dos fotones de igual energía. ¿Cuál es la longitud de onda de estos fotones? ¿Son fotones de rayos gamma?
- [21.85] Se mezcló una muestra de 25.0 mL de disolución de nitrato de bario 0.050 M con 25.0 mL de una disolución 0.050 M de sulfato de sodio marcado con azufre 35 radiactivo. La actividad de la disolución inicial de sulfato de sodio era de  $1.22 \times 10^6$  Bq/mL. Después de separar por filtración el precipitado resultante, el filtrado residual resultó tener una actividad de 250 Bq/mL. (a) Escriba la ecuación química balanceada de la reacción que se llevó a cabo. (b) Calcule la  $K_{ps}$  del precipitado en las condiciones del experimento.



## Ejercicios con el CD-ROM

- 21.86** El vídeo **Separación de rayos alfa, beta y gamma (Separation of Alpha, Beta, and Gamma Rays, eCapítulo 21.1)** muestra cómo un campo eléctrico desvía las emisiones alfa y beta. Prediga los núcleos producto de la posible desintegración  $\alpha$  o  $\beta$  de los núcleos siguientes: **(a)**  $^{235}\text{U}$ ; **(b)**  $^{209}\text{Bi}$ ; **(c)**  $^{108}\text{Sn}$ ; **(d)**  $^{214}\text{Pb}$ .
- 21.87** La vida media del  $^{238}\text{U}$  es de  $4.5 \times 10^9$  años. **(a)** Use la simulación **Desintegración radiactiva (Radioactive Decay, eCapítulo 21.4)** para determinar la vida media del  $^{235}\text{U}$ . **(b)** ¿Cuál de los dos isótopos es más abundante en la naturaleza? A la luz de las dos vidas medias, ¿es razonable la abundancia relativa de los dos isótopos? Explique su respuesta.
- 21.88** Use la simulación **Desintegración radiactiva (Radioactive Decay, eCapítulo 21.4)** para determinar **(a)** la vida media del  $^{232}\text{Th}$ ; **(b)** la constante de velocidad de la desintegración del  $^{232}\text{Th}$ ; **(c)** la masa de  $^{232}\text{Th}$  que resta al cabo de 6800 millones de años. (Masa inicial: 20.00 kg.)
- 21.89** En el ejercicio 21.40 se determinó la constante de velocidad de la desintegración de  $^{40}\text{K}$  a  $^{40}\text{Ar}$  a fin de calcular la antigüedad de una roca. **(a)** Con base en esa constante de velocidad, calcule la masa de  $^{40}\text{K}$  que resta al cabo de 2400 millones de años. (Masa inicial: 20.00 kg.) Compruebe su respuesta con la simulación **Desintegración radiactiva (Radioactive Decay, eCapítulo 21.4)**. **(b)** ¿Por cuál proceso se desintegra el  $^{40}\text{K}$  a  $^{40}\text{Ar}$ ?
- 21.90** El uranio presente en la naturaleza consiste principalmente en  $^{238}\text{U}$  con una pequeña cantidad de  $^{235}\text{U}$ . Para que el uranio sea fisionable, es necesario enriquecer la concentración de  $^{235}\text{U}$  convirtiendo todo el uranio en el compuesto volátil  $\text{UF}_6$ . El  $\text{UF}_6$  se calienta a una temperatura a la que es un gas, y los dos isótopos de uranio se separan (por un proceso de efusión modificado) sobre la base de su rapidez molecular. Recuérdese (Capítulo 10) que, a cualquier temperatura específica, las moléculas gaseosas tienen la misma energía cinética media: las moléculas más pesadas se desplazan con más lentitud que las más ligeras. Repase este concepto con la actividad **Distribución de Boltzmann en fase gaseosa (Gas Phase Boltzmann Distribution, eCapítulo 10.7)**. Compare las masas moleculares y las velocidades moleculares medias del He y del  $\text{N}_2$ . **(a)** ¿Por qué factor difieren sus masas moleculares? **(b)** ¿Debido a qué factor difieren sus velocidades moleculares promedio? **(c)** ¿Cuál es la relación entre los factores de **(a)** y **(b)**? **(d)** ¿En cuánto difieren las masas del  $^{238}\text{UF}_6$  y del  $^{235}\text{UF}_6$ ? **(e)** ¿En cuánto es de esperar que difieran sus velocidades moleculares promedio? **(f)** Con base en su respuesta al inciso **(e)**, comente acerca de la probable dificultad del enriquecimiento de uranio y acerca del costo asociado.



# Capítulo 22

## Química de los no metales

Tormenta eléctrica nocturna sobre el paisaje urbano. Al producirse los rayos, el  $\text{N}_2(\text{g})$  se combina con  $\text{O}_2(\text{g})$  y forma  $\text{NO}(\text{g})$ .



- 22.1** Conceptos generales: tendencias periódicas y reacciones químicas
- 22.2** Hidrógeno
- 22.3** Grupo 8A: los gases nobles
- 22.4** Grupo 7A: los halógenos
- 22.5** Oxígeno
- 22.6** Los otros elementos del grupo 6A: S, Se, Te y Po
- 22.7** Nitrógeno
- 22.8** Los otros elementos del grupo 5A: P, As, Sb y Bi
- 22.9** Carbono
- 22.10** Los otros elementos del grupo 4A: Si, Ge, Sn y Pb
- 22.11** Boro

**EN LOS CAPÍTULOS ANTERIORES** de este libro hemos analizado los principios químicos, como las leyes de la termodinámica, la formación de enlaces químicos, el comportamiento de diferentes fases de la materia, los factores que influyen en las velocidades de reacción y en los equilibrios, etc. En el proceso de explicar estos principios, hemos descrito las propiedades químicas y físicas de muchas sustancias. Sin embargo, hemos examinado muy poco los elementos y sus compuestos de modo sistemático. Este aspecto de la química, conocido como *química descriptiva*, es el tema de varios de los próximos capítulos.

En este capítulo adoptaremos una perspectiva panorámica de la química descriptiva de los elementos no metálicos, comenzando por el hidrógeno para avanzar gradualmente, de grupo en grupo, de derecha a izquierda de la tabla periódica. Al examinar los elementos, consideraremos cómo se presentan en la naturaleza, cómo se aíslan de sus fuentes y los usos que se les dan. A lo largo del camino encontraremos la química de los compuestos de mayor importancia comercial de los elementos. Destacaremos el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el carbono. Estos cuatro no metales forman muchos compuestos comercialmente importantes, y constituyen el 99% de los átomos que las células vivas necesitan. Analizaremos otros aspectos de la química de estos elementos al estudiar la química orgánica y biológica en el capítulo 25.

En el estudio de la química descriptiva es importante buscar tendencias, más que memorizar todos los datos que se presentan. La tabla periódica es la herramienta más valiosa para esta tarea.

### ► Lo que veremos ◀

- Comenzaremos con un repaso de las tendencias periódicas generales y de los tipos de reacciones químicas, a fin de enfocar la atención en los patrones generales de comportamiento a lo largo de la revisión de cada familia de la tabla periódica.
- El primer no metal que estudiaremos será el hidrógeno, un elemento que forma compuestos con casi todos los demás no metales.
- Enseguida examinaremos los gases nobles, los elementos del grupo 8A, que presentan una reactividad química muy limitada (los fluoruros y óxidos de Xe son los más numerosos).
- Los halógenos (grupo 7A) tienen una química rica e importante; en particular, el F y el Cl tienen gran importancia comercial.
- El oxígeno es el elemento más abundante tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano, y su química incluye compuestos de óxidos y peróxidos.
- De los otros miembros del grupo 6A (S, Se, Te y Po), el azufre es el más importante.
- El nitrógeno es un componente fundamental de nuestra atmósfera y forma compuestos en los que su número de oxidación fluctúa de  $-3$  a  $+5$ , entre ellos algunos tan importantes como el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{HNO}_3$ .
- De los otros miembros del grupo 5A (P, As, Sb y Bi), el fósforo es el más importante.
- La química del carbono y la del silicio son las más importantes dentro del grupo 4A: el carbono forma muchos compuestos inorgánicos y orgánicos, y los óxidos de silicio son las sustancias estructurales de la corteza terrestre.

## 22.1 Conceptos generales: tendencias periódicas y reacciones químicas

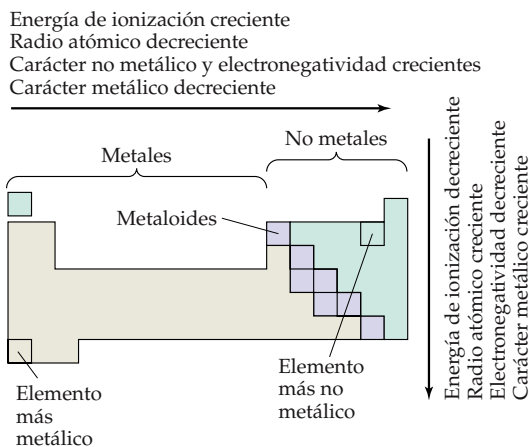
Recuérdese que los elementos se clasifican como metales, metaloides y no metales. (Sección 7.6) A excepción del hidrógeno, que es un caso especial, los no metales ocupan la parte superior derecha de la tabla periódica. Esta división de los elementos guarda una clara relación con las propiedades de los elementos según se resumen en la figura 22.1 ▼. Por ejemplo, la electronegatividad aumenta al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de una fila de la tabla, y disminuye al descender por un grupo en particular. Por consiguiente, la electronegatividad de los no metales es mayor que la de los metales. Esta diferencia origina la formación de sólidos iónicos en las reacciones entre metales y no metales. (Secciones 7.6, 8.2 y 8.4) En cambio, los compuestos que se forman entre no metales son sustancias moleculares que suelen ser gases, líquidos o sólidos volátiles a temperatura ambiente. (Secciones 7.8 y 8.4)

Entre los no metales, hemos visto que la química que presenta el primer miembro de un grupo puede diferir en varios aspectos importantes de la de los miembros subsiguientes. Por ejemplo, los no metales de la tercera fila y más abajo pueden dar cabida a más de ocho electrones en sus capas de valencia. (Sección 8.7) Otra diferencia importante es que el primer elemento de cualquier grupo forma enlaces  $\pi$  con más facilidad que los miembros del grupo que están más abajo. Esta tendencia se debe, en parte, al tamaño atómico. Los átomos pequeños pueden aproximarse más unos a otros. En consecuencia, el traslape lateral de orbitales  $p$ , que da por resultado la formación de enlaces  $\pi$ , es más eficaz en el caso del primer elemento de cada grupo (Figura 22.2 ▼). Un traslape más eficaz significa enlaces  $\pi$  más fuertes, y esto se refleja en las entalpías de enlace de sus enlaces múltiples. (Sección 8.8) Por ejemplo, la diferencia de entalpías de enlace entre los enlaces  $C-C$  y  $C=C$  es de alrededor de 270 kJ/mol (Tabla 8.4); este valor refleja la “fortaleza” de un enlace  $\pi$  carbono-carbono. En comparación, la fortaleza de un enlace  $\pi$  silicio-silicio es de sólo 100 kJ/mol, aproximadamente, bastante menor que la del carbono. Como veremos, los enlaces  $\pi$  son particularmente importantes en la química del carbono, del nitrógeno y del oxígeno, que con frecuencia forman dobles enlaces. Los elementos de las filas 3, 4, 5 y 6 de la tabla periódica, en cambio, tienden a formar sólo enlaces sencillos.

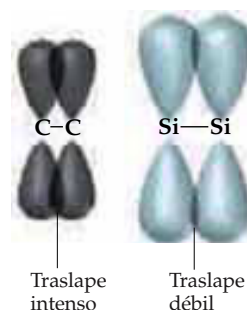
La capacidad de un átomo para formar enlaces  $\pi$  es uno de los factores importantes que determinan la estructura de los no metales y de sus compuestos. Compárense, por ejemplo, las formas elementales del carbono y del silicio. El carbono tiene tres alótropos cristalinos: diamante, grafito y buckminsterfulereno. (Sección 11.8)



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Traslape sigma carbono-silicio  
(Carbon-Silicon Sigma Overlap)



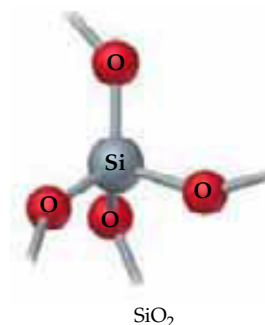
▲ **Figura 22.1** Tendencias de las propiedades fundamentales de los elementos en función de su posición en la tabla periódica.



▲ **Figura 22.2** Comparación de la formación de enlaces  $\pi$  por traslape lateral de orbitales  $p$  entre dos átomos de carbono y entre dos átomos de silicio. La distancia entre los núcleos aumenta al pasar del carbono al silicio. Los orbitales  $p$  no se traslapan con tanta eficacia entre dos átomos de silicio debido a esta separación mayor.

El diamante es un sólido de red covalente que tiene enlaces  $\sigma$  C—C pero no enlaces  $\pi$ . El grafito y el buckminsterfulereno tienen enlaces  $\pi$  producto del traslape lateral de orbitales  $p$ . El silicio elemental existe exclusivamente como un sólido de red covalente parecido al diamante con enlaces  $\sigma$ ; el silicio no presenta formas análogas ni al grafito ni al buckminsterfulereno, al parecer porque los enlaces  $\pi$  Si—Si son débiles.

De modo semejante, se observan diferencias importantes entre los dióxidos de carbono y de silicio (Figura 22.3 ►). El  $\text{CO}_2$  es una sustancia molecular con dobles enlaces C—O; en cambio, el  $\text{SiO}_2$  no contiene dobles enlaces. Este compuesto es un sólido de red covalente con cuatro átomos de oxígeno unidos a cada átomo de silicio por dobles enlaces, los cuales forman una estructura extensa cuya fórmula empírica es  $\text{SiO}_2$ .



▲ **Figura 22.3** Comparación de las estructuras de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ; el  $\text{CO}_2$  tiene enlaces dobles, en tanto que el  $\text{SiO}_2$  tiene sólo enlaces sencillos.

### EJERCICIO TIPO 22.1

Considere los elementos Li, K, N, P y Ne. Identifique de esta lista el elemento (a) más electronegativo; (b) que tiene más carácter no metálico; (c) puede formar enlaces con más de cuatro átomos circundantes en una molécula; (d) forma enlaces  $\pi$  con más facilidad.

#### Solución

**Análisis:** Se da una lista de elementos y se pide predecir varias propiedades que guardan relación con tendencias periódicas.

**Estrategia:** La exposición precedente, y en particular la figura 22.2, nos servirá de guía para responder las preguntas. Por tanto, primero es necesario localizar cada elemento en la tabla periódica.

**Resolución:** (a) La electronegatividad aumenta en dirección a la parte superior derecha de la tabla periódica, excluyendo los gases nobles. Por tanto, el nitrógeno (N) es el más electronegativo de los elementos de la lista. (b) El carácter metálico presenta una correlación inversa con la electronegatividad: cuanto menos electronegativo es un elemento, tanto mayor es su carácter metálico. El elemento con más carácter metálico es, por tanto, el potasio (K), que está más próximo a la esquina inferior izquierda de la tabla periódica. (c) Los no metales tienden a formar compuestos moleculares, así que podemos restringir las opciones a los tres no metales de la lista: N, P y Ne. Para formar más de cuatro enlaces, un elemento debe ser capaz de expandir su capa de valencia para permitir más de un octeto de electrones a su alrededor. La expansión de la capa de valencia se da de los elementos de la tercera fila de la tabla periódica hacia abajo; el nitrógeno y el neón están en la segunda fila y no expanden su capa de valencia. Por tanto, la respuesta es el fósforo (P). (d) Los no metales de la segunda fila forman enlaces  $\pi$  con más facilidad que los elementos de la tercera fila y más abajo. No se conocen compuestos del gas noble Ne con enlaces covalentes. Por tanto, el otro elemento de la segunda fila, N, es el elemento de la lista que forma enlaces  $\pi$  con más facilidad.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Considere los elementos Be, C, Cl, Sb y Cs. Identifique el elemento (a) menos electronegativo; (b) que tiene más carácter no metálico; (c) con más posibilidades de participar extensamente en la formación de enlaces  $\pi$ ; (d) con más posibilidades de ser un metaloide.

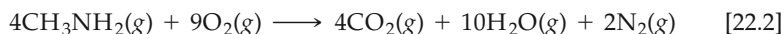
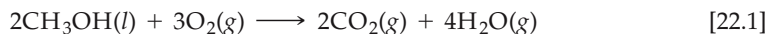
**Respuestas:** (a) Cs; (b) Cl; (c) C; (d) Sb

## Reacciones químicas

En éste y en ulteriores capítulos presentaremos un gran número de reacciones químicas. Será provechoso observar las tendencias generales de los patrones de reactividad. Ya hemos encontrado varias categorías generales de reacciones: reacciones de combustión (Sección 3.2), reacciones de metátesis (Sección 4.2), reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry (de transferencia de protones, Sección 16.2), reacciones ácido-base de Lewis (Sección 16.11) y reacciones redox (Sección 20.1). Debido a que el  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  son abundantes en nuestro ambiente, es particularmente importante considerar las posibles reacciones de estas sustancias con otros compuestos. En alrededor de un tercio de las reacciones que se estudian en este capítulo interviene el  $\text{O}_2$  (reacciones de oxidación o combustión) o el  $\text{H}_2\text{O}$  (en especial en las reacciones de transferencia de protones).

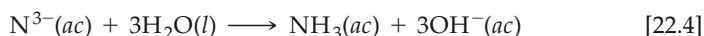
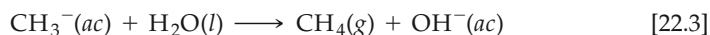
En las reacciones de combustión con  $\text{O}_2$ , los compuestos que contienen hidrógeno producen  $\text{H}_2\text{O}$ . Los que contienen carbono producen  $\text{CO}_2$  (a menos que la cantidad de  $\text{O}_2$  sea insuficiente, en cuyo caso se forma CO o incluso C). Los compuestos

que contienen nitrógeno tienden a formar  $N_2$ , aunque en ciertos casos especiales se forma NO. Las reacciones siguientes ilustran estas generalizaciones:



La formación de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  refleja la gran estabilidad termodinámica de estas sustancias, indicada por las grandes energías de enlace de los enlaces  $\text{O—H}$ ,  $\text{C=O}$  y  $\text{N}\equiv\text{N}$  que contienen (463, 799 y 941 kJ/mol, respectivamente.  $\infty$  (Sección 8.8)

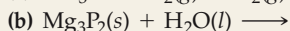
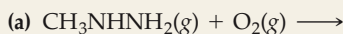
Tratándose de reacciones de transferencia de protones, conviene recordar que, cuanto más débil es un ácido de Brønsted-Lowry, tanto más fuerte es su base conjugada.  $\infty$  (Sección 16.2) Por ejemplo, el  $\text{H}_2$ , el  $\text{OH}^-$ , el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{CH}_4$  son donadores de protones sumamente débiles que *no* tienen tendencia alguna a comportarse como ácidos en agua. Por consiguiente, las especies que se forman a partir de ellos por liberación de uno o más protones (como  $\text{H}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{NH}_2^-$ ) son bases extraordinariamente fuertes. Todas ellas reaccionan de inmediato con el agua, liberando protones del agua para formar  $\text{OH}^-$ . Las reacciones siguientes son ilustrativas:



Las sustancias que son donadoras de protones más fuertes que el  $\text{H}_2\text{O}$ , como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y otros ácidos, también reaccionan fácilmente con los aniones básicos.

### EJERCICIO TIPO 22.2

Prediga los productos que se forman en las reacciones siguientes y escriba una ecuación balanceada:

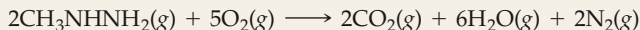


#### Solución

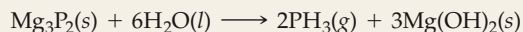
**Análisis:** Se dan los reactivos de tres ecuaciones químicas y se pide predecir los productos y balancear después las ecuaciones.

**Estrategia:** Es necesario examinar los reactivos para saber si hay algún tipo de reacción que pudiésemos reconocer. En (a) el compuesto de carbono reacciona con  $\text{O}_2$ , lo que sugiere una reacción de combustión. En (b) el agua reacciona con un compuesto iónico. El anión,  $\text{P}^{3-}$ , es una base fuerte y el  $\text{H}_2\text{O}$  puede actuar como ácido, de modo que los reactivos sugieren una reacción ácido-base (de transferencia de protones). En (c) se tiene un compuesto iónico y un ácido fuerte. Esto también sugiere una reacción de transferencia de protones.

**Resolución:** (a) Con base en la composición elemental del compuesto de carbono, esta reacción de combustión debe producir  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ :

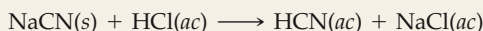


(b) El  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  es iónico: se compone de iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{P}^{3-}$ . El ion  $\text{P}^{3-}$ , al igual que el ion  $\text{N}^{3-}$ , tiene una fuerte afinidad por los protones y reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{OH}^-$  y  $\text{PH}_3$  ( $\text{PH}^{2-}$ ,  $\text{PH}_2^-$  y  $\text{PH}_3$  son todos donadores de protones extremadamente débiles).



El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es poco soluble en agua y precipita.

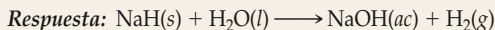
(c) El  $\text{NaCN}$  se compone de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{CN}^-$ . El ion  $\text{CN}^-$  es básico (el  $\text{HCN}$  es un ácido débil). Por tanto, el  $\text{CN}^-$  reacciona con los protones para formar su ácido conjugado.



El  $\text{HCN}$  tiene una solubilidad limitada en agua y escapa en forma de gas. El  $\text{HCN}$  es *extremadamente* tóxico. De hecho, el gas letal de las cámaras de gas se produce por medio de esta reacción.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba una ecuación balanceada de la reacción del hidruro de sodio sólido con agua.



## 22.2 Hidrógeno

El químico inglés Henry Cavendish (1731–1810) fue el primero en obtener hidrógeno puro. Debido a que el elemento produce agua cuando se quema en aire, el químico francés Lavoisier le dio el nombre de *hidrógeno*, que significa “productor de agua” (del griego *hydro*, agua; *gennao*, producir).

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, y es el combustible nuclear que el Sol y otras estrellas consumen para producir energía. ∞ (Sección 21.8) Aunque alrededor de 70% del universo es hidrógeno, este elemento constituye sólo 0.87% de la masa de la Tierra. La mayor parte del hidrógeno de nuestro planeta se halla asociado con oxígeno. El agua, que contiene 11% de hidrógeno en masa, es el compuesto de hidrógeno más abundante. El hidrógeno es también una parte importante del petróleo, la celulosa, el almidón, las grasas, los alcoholes, los ácidos y una extensa variedad de otros materiales.

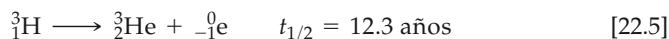
### Isótopos de hidrógeno

El isótopo de hidrógeno más común,  ${}^1_1\text{H}$  tiene un núcleo que consiste en un solo protón. Este isótopo, a veces llamado **protio**\*, constituye el 99.9844% del hidrógeno presente en la naturaleza.

Se conocen otros dos isótopos de hidrógeno:  ${}^2_1\text{H}$ , cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón, y  ${}^3_1\text{H}$ , en cuyo núcleo hay un protón y dos neutrones (Figura 22.4 ▶). El isótopo  ${}^2_1\text{H}$ , llamado **deuterio**, constituye 0.0156% del hidrógeno de origen natural y no es radiactivo. Se suele asignar al deuterio el símbolo D en las fórmulas químicas, como en el  $\text{D}_2\text{O}$ , por ejemplo, conocido como *agua pesada*.

Debido a que un átomo de deuterio tiene aproximadamente el doble de masa que un átomo de protio, las propiedades de las sustancias que contienen deuterio varían en alguna medida respecto a los análogos “normales” que contienen protio. Por ejemplo, los puntos de fusión y de ebullición normales del  $\text{D}_2\text{O}$  son de 3.81°C y 101.42°C, respectivamente, en tanto que los del  $\text{H}_2\text{O}$  son de 0.00°C y 100.00°C. Como sería de esperar, la densidad del  $\text{D}_2\text{O}$  a 25°C (1.104 g/mL) es mayor que la del  $\text{H}_2\text{O}$  (0.997 g/mL). La sustitución de protio por deuterio (un proceso llamado *deuteración*) también puede tener un profundo efecto en las velocidades de las reacciones, un fenómeno que se conoce como un *efecto isotópico cinético*. De hecho, se puede obtener agua pesada por electrólisis de agua ordinaria porque el  $\text{D}_2\text{O}$  sufre electrólisis a una velocidad menor y, por tanto, se concentra durante la electrólisis.

El tercer isótopo,  ${}^3_1\text{H}$ , se conoce como **tritio**. Es radiactivo, con una vida media de 12.3 años.



El tritio se forma continuamente en las capas altas de la atmósfera en reacciones nucleares inducidas por los rayos cósmicos; sin embargo, debido a su corta vida media, sólo existen trazas de este isótopo en la naturaleza. Se puede sintetizar en los reactores nucleares bombardeando litio 6 con neutrones.



El deuterio y el tritio han resultado valiosos en el estudio de las reacciones de compuestos que contienen hidrógeno. Se “marca” un compuesto sustituyendo uno o más átomos de hidrógeno ordinario por deuterio o tritio en lugares específicos de una molécula. Comparando la ubicación de la marca en los reactivos con su ubicación en los productos, suele ser posible inferir el mecanismo de reacción. Por ejemplo, cuando se disuelve alcohol metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en  $\text{D}_2\text{O}$ , el átomo de H del enlace  $\text{O}-\text{H}$  se intercambia rápidamente por átomos de D del  $\text{D}_2\text{O}$  y se forma  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

\* La asignación de nombres especiales a los isótopos se limita al hidrógeno. Debido a las diferencias proporcionalmente grandes entre sus masas, los isótopos de H muestran más diferencias apreciables en sus propiedades químicas y físicas que los isótopos de elementos más pesados.



▲ **Figura 22.4** Representación de los núcleos de los tres isótopos de hidrógeno. (a) El protio,  ${}^1_1\text{H}$ , tiene un solo protón (representado como una esfera roja) en su núcleo. (b) El deuterio,  ${}^2_1\text{H}$ , tiene un protón y un neutrón (representado como una esfera gris). (c) El tritio,  ${}^3_1\text{H}$ , tiene un protón y dos neutrones.

Los átomos de H del grupo CH<sub>3</sub> no se intercambian. Este experimento demuestra la estabilidad cinética de los enlaces C—H y pone de manifiesto la rapidez con la que el enlace O—H de la molécula se rompe y se forma de nuevo.

### Propiedades del hidrógeno

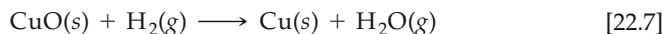
El hidrógeno es el único elemento que no pertenece a una familia de la tabla periódica. Debido a su configuración electrónica 1s<sup>1</sup>, por lo general se le coloca arriba del litio en la tabla periódica. Sin embargo, definitivamente *no* es un metal alcalino. Forma un ion positivo con mucha menor facilidad que cualquier metal alcalino; la energía de ionización del átomo de hidrógeno es de 1312 kJ/mol, en tanto que la del litio es de 520 kJ/mol.

El hidrógeno también se coloca a veces arriba de los halógenos en la tabla periódica, porque el átomo de hidrógeno puede tomar un electrón para formar el *ion hidruro*, H<sup>-</sup>, que tienen la misma configuración que el helio. La afinidad electrónica del hidrógeno ( $E = -73$  kJ/mol), sin embargo, no es tan grande como la de cualquiera de los halógenos; la afinidad electrónica del flúor es de  $-328$  kJ/mol, y la del yodo es de  $-295$  kJ/mol. ∞ (Sección 7.5) En general, el hidrógeno no se parece más a los halógenos que a los metales alcalinos.

El hidrógeno elemental existe a temperatura ambiente en forma de gas incoloro, inodoro e insípido compuesto de moléculas diatómicas. Al H<sub>2</sub> se le puede llamar dihidrógeno, pero es más común llamarlo hidrógeno molecular o simplemente hidrógeno. Debido a que el H<sub>2</sub> es no polar y tiene sólo dos electrones, las fuerzas de atracción entre moléculas son extremadamente débiles. En consecuencia, el punto de fusión ( $-259^{\circ}\text{C}$ ) y el punto de ebullición ( $-253^{\circ}\text{C}$ ) del H<sub>2</sub> son muy bajos.

La entalpía del enlace H—H (436 kJ/mol) es alta para un enlace sencillo (Tabla 8.4). En comparación, la entalpía del enlace Cl—Cl es de sólo 242 kJ/mol. Debido a que el enlace del H<sub>2</sub> es fuerte, casi todas las reacciones del H<sub>2</sub> son lentas a temperatura ambiente. Sin embargo, es fácil activar la molécula mediante calor, irradiación o catálisis. Por lo general, el proceso de activación produce átomos de hidrógeno, que son muy reactivos. Una vez activado, el H<sub>2</sub> reacciona de forma rápida y exotérmica con una extensa variedad de sustancias.

El hidrógeno forma fuertes enlaces covalentes con muchos elementos, entre ellos oxígeno; la entalpía del enlace O—H es de 463 kJ/mol. La formación del fuerte enlace O—H hace del hidrógeno un eficaz agente reductor de muchos óxidos metálicos. Cuando se hace pasar H<sub>2</sub> sobre CuO caliente, por ejemplo, se produce cobre.



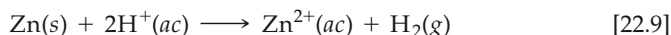
Cuando se enciende H<sub>2</sub> en aire, se lleva a cabo una vigorosa reacción que forma H<sub>2</sub>O.



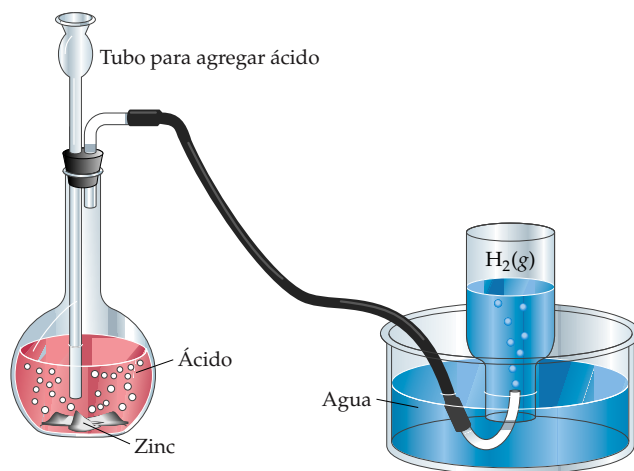
El aire que contiene tan sólo 4% de H<sub>2</sub> (en volumen) es potencialmente explosivo. La combustión de mezclas de hidrógeno y oxígeno es de uso común en los motores de cohete de combustible líquido, como los de los transbordadores espaciales. El hidrógeno y el oxígeno se almacenan a temperaturas bajas en forma líquida. La destrucción del transbordador espacial *Challenger* en 1986 se debió a la explosión de sus tanques de combustible de hidrógeno y oxígeno, provocada por el mal funcionamiento de un cohete propulsor de combustible sólido.

### Preparación de hidrógeno

Cuando se necesita una cantidad pequeña de H<sub>2</sub> en el laboratorio, habitualmente se obtiene de la reacción entre un metal activo, como el zinc, y un ácido fuerte diluido, como HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

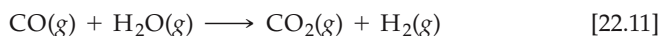
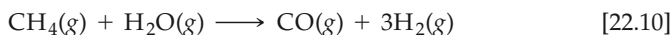


Dado que el H<sub>2</sub> es muy insoluble en agua, se puede recoger por desplazamiento de agua, como se muestra en la figura 22.5 ►.



◀ **Figura 22.5** Aparato de uso común en el laboratorio para preparar hidrógeno.

Se producen grandes cantidades de  $H_2$  haciendo reaccionar metano ( $CH_4$ , el principal componente del gas natural) con vapor de agua a  $1100^\circ C$ . Podemos pensar que en este proceso intervienen las reacciones siguientes:

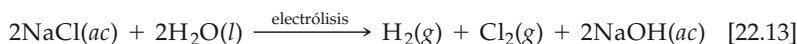


Cuando se calienta aproximadamente a  $1000^\circ C$ , el carbono también reacciona con vapor de agua para formar una mezcla de  $H_2$  y  $CO$  gaseosos.



Esta mezcla, conocida como *gas de agua*, se utiliza como combustible industrial.

La electrólisis simple del agua consume demasiada energía y, en consecuencia, es demasiado costosa para la producción comercial de  $H_2$ . Sin embargo, se forma  $H_2$  como producto secundario de la electrólisis de soluciones de salmuera ( $NaCl$ ) para la producción de  $Cl_2$  y  $NaOH$ :



## Usos del hidrógeno

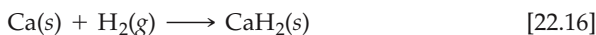
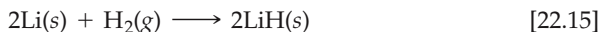
El hidrógeno es una sustancia de importancia comercial: en Estados Unidos se producen anualmente alrededor de  $2 \times 10^8$  kg (200,000 toneladas). Más de dos terceras partes se utilizan para sintetizar amoníaco por el proceso Haber. ∞ (Sección 15.1) Con el hidrógeno también se fabrica metanol ( $CH_3OH$ ) mediante la reacción catalítica de  $CO$  y  $H_2$  a presión y temperatura elevadas.



## Compuestos binarios de hidrógeno

El hidrógeno reacciona con otros elementos para formar compuestos de tres tipos generales: (1) hidruros iónicos, (2) hidruros metálicos y (3) hidruros moleculares.

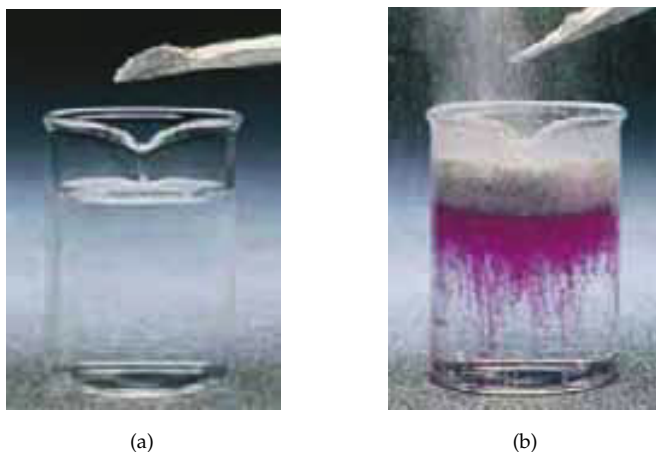
Los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos más pesados ( $Ca$ ,  $Sr$  y  $Ba$ ) forman **hidruros iónicos**. Estos metales activos son mucho menos electronegativos que el hidrógeno. En consecuencia, el hidrógeno toma electrones de ellos y forma iones hidruro ( $H^-$ ) como se muestra en seguida:



Los hidruros iónicos son sólidos de alto punto de fusión (el  $LiH$  funde a  $680^\circ C$ ).



► **Figura 22.6** La reacción de  $\text{CaH}_2$  con agua es vigorosa y exotérmica. El color púrpura rojizo se debe a que se agregó fenolftaleína al agua para indicar la formación de iones  $\text{OH}^-$ . El burbujeo se debe al desprendimiento de  $\text{H}_2$  gaseoso.



El ion hidruro es muy básico y reacciona fácilmente con compuestos que tienen protones, incluso débilmente ácidos, para formar  $\text{H}_2$ . Por ejemplo, el  $\text{H}^-$  reacciona de inmediato con el  $\text{H}_2\text{O}$ :



Por consiguiente, los hidruros iónicos sirven como fuentes convenientes (aunque costosas) de  $\text{H}_2$ . El hidruro de calcio ( $\text{CaH}_2$ ) se vende en el comercio y se utiliza para inflar balsas salvavidas, globos meteorológicos y otros dispositivos similares, donde se desea un medio simple y compacto de generar  $\text{H}_2$ . En la figura 22.6 ▲ se muestra la reacción del  $\text{CaH}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ .

La reacción entre  $\text{H}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Ecuación 22.17) es no sólo una reacción ácido-base, sino además una reacción redox. El ion  $\text{H}^-$ , por tanto, es una buena base y un buen agente reductor. De hecho, los hidruros reducen el  $\text{O}_2$  a  $\text{OH}^-$ :



Por esta razón, los hidruros se guardan normalmente en un ambiente libre de humedad y también de aire.

Se forman **hidruros metálicos** cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición. Estos compuestos se llaman así porque conservan su conductividad y otras propiedades metálicas. En muchos hidruros metálicos, la proporción de átomos de metal a átomos de hidrógeno no es fija ni una relación de números enteros pequeños. La composición puede variar dentro de ciertos límites, según las condiciones de la síntesis. Por ejemplo, se puede producir  $\text{TiH}_2$ , pero las preparaciones dan por lo regular  $\text{TiH}_{1.8}$ , que tiene alrededor de 10% menos hidrógeno que el  $\text{TiH}_2$ . Estos hidruros metálicos no estequiométricos se conocen también como *hidruros intersticiales*. Se les puede considerar como soluciones de átomos de hidrógeno en el metal, donde los átomos de hidrógeno ocupan los huecos de los intersticios entre los átomos metálicos de la red sólida. Sin embargo, esta descripción implica una simplificación excesiva, porque hay indicios de interacción química entre el metal y el hidrógeno.

Los **hidruros moleculares**, formados por no metales y semimetales, son gases o líquidos en condiciones estándar. En la figura 22.7 ◀ se enumeran los hidruros moleculares simples junto con su energía libre estándar de formación,  $\Delta G_f^\circ$ . En cada familia, la estabilidad térmica (cuya medida es  $\Delta G_f^\circ$ ) disminuye al descender a lo largo de la familia. (Recuérdese que, cuanto más estable es un compuesto con respecto a sus elementos en condiciones estándar, tanto más negativa es  $\Delta G_f^\circ$ .) Analizaremos con más detenimiento los hidruros metálicos cuando examinemos los demás elementos no metálicos.

4A	5A	6A	7A
$\text{CH}_4(g)$ -50.8	$\text{NH}_3(g)$ -16.7	$\text{H}_2\text{O}(l)$ -237	$\text{HF}(g)$ -271
$\text{SiH}_4(g)$ +56.9	$\text{PH}_3(g)$ +18.2	$\text{H}_2\text{S}(g)$ -33.0	$\text{HCl}(g)$ -95.3
$\text{GeH}_4(g)$ +117	$\text{AsH}_3(g)$ +111	$\text{H}_2\text{Se}(g)$ +71	$\text{HBr}(g)$ -53.2
	$\text{SbH}_3(g)$ +187	$\text{H}_2\text{Te}(g)$ +138	$\text{HI}(g)$ +1.30

▲ **Figura 22.7** Energías libres estándar de formación (kJ/mol) de hidruros moleculares.

## 22.3 Grupo 8A: los gases nobles

Los elementos del grupo 8A son químicamente muy poco reactivos. De hecho, la mayor parte de nuestras referencias a estos elementos han sido en relación con sus propiedades físicas, como, por ejemplo, al analizar las fuerzas intermoleculares. ∞ (Sección 11.2) La inercia química relativa de estos elementos se debe a la presencia de un octeto completo de electrones en la capa de valencia (excepto el He, que tiene una capa 1s llena). La estabilidad de este arreglo se refleja en las grandes energías de ionización de los elementos del grupo 8A. ∞ (Sección 7.4)

Todos los elementos del grupo 8A son gases a temperatura ambiente, y son componentes de la atmósfera terrestre, salvo el radón, que existe sólo como un radioisótopo de vida corta. ∞ (Sección 21.9) Sólo el argón es relativamente abundante (Tabla 18.1). El neón, el argón, el criptón y el xenón se recuperan del aire líquido por destilación. El argón se usa como atmósfera inerte en las bombillas eléctricas, donde el gas conduce el calor lejos del filamento pero no reacciona con él. También se utiliza como atmósfera protectora para impedir la oxidación en la soldadura y en ciertos procesos metalúrgicos a alta temperatura. El neón se emplea en anuncios eléctricos; se consigue que el gas irradie luz haciendo pasar una descarga eléctrica a través del tubo. ∞ (Sección 6.3)

El helio es, en muchos sentidos, el más importante de los gases nobles. El helio líquido se usa como refrigerante para llevar a cabo experimentos a temperaturas muy bajas. A una presión de 1 atm, el helio hierve a 4.2 K, el punto de ebullición más bajo de todas las sustancias. Afortunadamente, el helio está presente en concentraciones relativamente grandes en muchos pozos de gas natural. Parte de este helio se aísla para satisfacer las demandas del momento, y otra parte se guarda para usarse más adelante.

### Compuestos de los gases nobles

Debido a su extraordinaria estabilidad, los gases nobles reaccionan sólo en condiciones rigurosas. Además, cabría esperar que los gases nobles más pesados tuviesen más posibilidad de formar compuestos porque su energía de ionización es menor (Figura 7.10). Una energía de ionización más pequeña sugiere la posibilidad de compartir un electrón con otro átomo y formar así un enlace químico. Asimismo, y dado que los elementos del grupo 8A (salvo el helio) ya contienen ocho electrones en su capa de valencia, la formación de enlaces covalentes requeriría una capa de valencia expandida. La expansión de la capa de valencia se da con más facilidad en los átomos más grandes. ∞ (Sección 8.7)

El primer compuesto de un gas noble fue preparado en 1962 por Neil Bartlett cuando era profesor de la Universidad de la Columbia Británica. Su trabajo causó sensación porque minó la creencia de que los gases nobles eran de verdad químicamente inertes. Bartlett trabajó inicialmente con xenón en combinación con flúor, el elemento que esperaríamos fuese el más reactivo. A partir de entonces los químicos han preparado varios compuestos de xenón con flúor y oxígeno. En la tabla 22.1 ▼

8A
2 He
10 Ne
18 Ar
36 Kr
54 Xe
86 Rn

**TABLA 22.1** Algunas propiedades de los halógenos

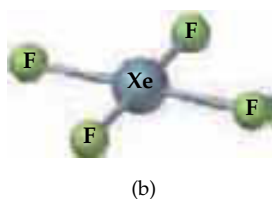
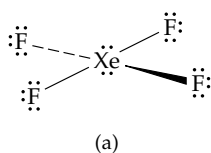
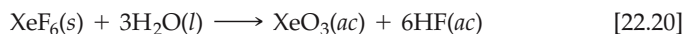
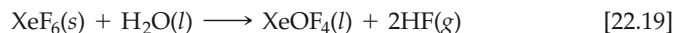
Compuesto	Estado de oxidación del Xe	Punto de fusión (°C)	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) <sup>a</sup>
XeF <sub>2</sub>	+2	129	-109(g)
XeF <sub>4</sub>	+4	117	-218(g)
XeF <sub>6</sub>	+6	49	-298(g)
XeOF <sub>4</sub>	+6	-41 a -28	+146(l)
XeO <sub>3</sub>	+6	— <sup>b</sup>	+402(s)
XeO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	+6	31	+145(s)
XeO <sub>4</sub>	+8	— <sup>c</sup>	—

<sup>a</sup> A 25°C, del compuesto en el estado que se indica.

<sup>b</sup> A Sólido; se descompone a 40°C.

<sup>c</sup> A Sólido; se descompone a -40°C.

se reseñan algunas propiedades de estas sustancias. Los tres fluoruros ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_6$ ) se formaron por reacción directa de los elementos. Modificando la proporción de los reactivos y alterando las condiciones de reacción se obtiene uno u otro de los tres compuestos. Los compuestos oxigenados se forman haciendo reaccionar los fluoruros con agua, como en las ecuaciones 22.19 y 22.20:



▲ **Figura 22.8** Geometría (a) de pares electrónicos y (b) molecular del  $\text{XeF}_4$ .

### EJERCICIO TIPO 22.3

Prediga la estructura del  $\text{XeF}_4$  con base en el modelo RPENV.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para predecir la estructura, antes se debe escribir la estructura de Lewis de la molécula. Luego se cuenta el número de pares (dominios) electrónicos en torno al átomo central y, a partir de ese número y del número de enlaces, se predice la geometría, como se explicó en la sección 9.2.

**Resolución:** El número total de electrones de valencia que intervienen es de 36 (8 del átomo de xenón y 7 de cada uno de los cuatro de flúor). Esto da lugar a la estructura de Lewis que se muestra en la figura 22.8(a). El Xe tiene 12 electrones en su capa de valencia; por tanto, es de esperar una disposición octaédrica de 6 pares electrónicos. Dos de éstos son pares solitarios. Debido a que los pares solitarios requieren un volumen mayor que los pares enlazados (Sección 9.2), es razonable esperar que estos pares solitarios ocupen posiciones opuestas. La estructura esperada es plana cuadrada, como se muestra en la figura 22.8(b). La estructura determinada experimentalmente coincide con esta predicción.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Describe la geometría de pares electrónicos y la geometría molecular del  $\text{XeF}_2$ .

**Respuesta:** bipiramidal trigonal; lineal

Las entalpías de formación de los fluoruros de xenón son negativas (Tabla 22.1), lo cual sugiere que estos compuestos deben ser razonablemente estables. Esto es en efecto lo que se observa. Estas sustancias, sin embargo son poderosos agentes oxidantes y se deben manejar en recipientes que no formen fluoruros con facilidad. Las entalpías de formación de los oxifluoruros y óxidos de xenón, en cambio, son positivas, de modo que estos compuestos son muy inestables.

Los otros gases nobles forman compuestos con dificultad mucho mayor que el xenón. Sólo se conoce con certeza un compuesto binario de criptón,  $\text{KrF}_2$ , el cual se descompone en sus elementos a  $-10^\circ\text{C}$ .

## 22.4 Grupo 7A: los halógenos

La configuración electrónica externa de los elementos del grupo 7A, los halógenos, es  $ns^2np^5$ , donde  $n$  varía de 2 a 6. Los halógenos tienen afinidades electrónicas negativas grandes (Sección 7.5), y las más de las veces alcanzan una configuración de gas noble ganando un electrón, lo que da por resultado un estado de oxidación  $-1$ . El flúor, por ser el elemento más electronegativo, existe en sus compuestos sólo en el estado  $-1$ . Los demás halógenos presentan además estados de oxidación de hasta  $+7$  en combinación con elementos más electronegativos, como el O. En los estados de oxidación positivos los halógenos tienden a ser buenos agentes oxidantes, que aceptan electrones con facilidad.

El cloro, el bromo y el yodo se encuentran en forma de halogenuros en el agua de mar y en los depósitos de sal. La concentración de yodo en estas fuentes es muy pequeña, pero ciertas algas marinas lo concentran. Después de cosechar, secar y quemar las algas, se puede extraer yodo de las cenizas. El flúor está presente en los

7A
9 F
17 Cl
35 Br
53 I
85 At

TABLA 22.2 Algunas propiedades de los halógenos

Propiedad	F	Cl	Br	I
Radio atómico (Å)	0.71	0.99	1.14	1.33
Radio iónico, X <sup>-</sup> (Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1681	1251	1140	1008
Afinidad electrónica (kJ/mol)	-328	-349	-325	-295
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Entalpía del enlace sencillo X—X (kJ/mol)	155	242	193	151
Potencial de reducción (V): $\frac{1}{2}X_2(ac) + e^- \longrightarrow X^-(ac)$	2.87	1.36	1.07	0.54

minerales fluorita (CaF<sub>2</sub>), criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) y fluorapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F].\* Sólo la fluorita es una fuente comercial importante de flúor.

Todos los isótopos de astato son radiactivos. El isótopo de vida más larga es el astato 210, que tiene una vida media de 8.1 h y se desintegra principalmente por captura de electrones. Por ser el astato tan inestable en términos de desintegración nuclear, es muy poco lo que se sabe acerca de su química.

### Propiedades y preparación de los halógenos

En la tabla 22.2 ▲ se resumen algunas de las propiedades de los halógenos. Casi todas las propiedades varían de modo regular conforme se avanza del flúor al yodo. Por ejemplo, la electronegatividad disminuye continuamente, de 4.0 en el caso del flúor, a 2.5 en el del yodo. Los halógenos tienen la máxima electronegatividad en cada fila horizontal de la tabla periódica.

En condiciones ordinarias los halógenos existen como moléculas diatómicas. Las fuerzas de dispersión de London ∞ (Sección 11.2) mantienen unidas las moléculas en los estados sólido y líquido. Por ser I<sub>2</sub> la molécula de halógeno más grande y polarizable de todas, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de I<sub>2</sub> son las más intensas. Por esta razón, el I<sub>2</sub> tiene los puntos de fusión y de ebullición más altos. A temperatura ambiente y a una presión de 1 atm, el I<sub>2</sub> es sólido, el Br<sub>2</sub> es líquido y el Cl<sub>2</sub> y el F<sub>2</sub> son gaseosos. El cloro se licua con facilidad por compresión a temperatura ambiente, y normalmente se almacena y se maneja en forma líquida en recipientes de acero.

La entalpía de enlace comparativamente pequeña del F<sub>2</sub> (155 kJ/mol) explica en parte la extrema reactividad del flúor elemental. Debido a su gran reactividad, es muy difícil trabajar con el F<sub>2</sub>. Ciertos metales, como el cobre y el níquel, se pueden usar para contener F<sub>2</sub> porque su superficie forma una capa protectora de fluoruro metálico. El cloro y los halógenos más pesados también son reactivos, aunque menos que el flúor. Se combinan directamente con casi todos los elementos, salvo los gases nobles.

Debido a su gran electronegatividad, los halógenos tienden a ganar electrones de otras sustancias y sirven, por tanto, como agentes oxidantes. La capacidad oxidante de los halógenos, indicada por sus potenciales estándar de reducción, disminuye al descender en el grupo. En consecuencia, un halógeno en particular oxida los aniones de los halógenos que están abajo de él en el grupo. Por ejemplo, el Cl<sub>2</sub> oxida al Br<sup>-</sup> y el I<sup>-</sup>, pero no al F<sup>-</sup>, como se observa en la figura 22.9 ►.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Propiedades físicas de los halógenos, Formación de cloruro de sodio  
(Physical Properties of the Halogens, Formation of Sodium Chloride)



▲ **Figura 22.9** Disoluciones acuosas de NaF, NaBr y NaI (de izquierda a derecha) a las que se ha agregado Cl<sub>2</sub>. Cada disolución está en contacto con tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>), que constituye la capa inferior de cada recipiente. Los halógenos son más solubles en CCl<sub>4</sub> que en H<sub>2</sub>O. El ion F<sup>-</sup> de la disolución de NaF (izquierda) no reacciona con el Cl<sub>2</sub>; tanto la capa acuosa como la de CCl<sub>4</sub> permanecen incoloras. El Cl<sub>2</sub> oxida el ion Br<sup>-</sup> (centro) a Br<sub>2</sub>, que forma una capa acuosa amarilla y una capa color naranja de CCl<sub>4</sub>. El ion I<sup>-</sup> (derecha) se oxida a I<sub>2</sub>, y produce una capa acuosa de color ámbar y una capa violeta de CCl<sub>4</sub>.

\* Los minerales son sustancias sólidas que están presentes en la naturaleza. Por lo general se les conoce por sus nombres comunes, más que por sus nombres químicos. Lo que conocemos como *roca* es simplemente un agregado de diversos tipos de minerales.

**EJERCICIO TIPO 22.4**

Escriba la ecuación balanceada de la reacción que, en su caso, se lleva a cabo entre (a)  $I^{-}(ac)$  y  $Br_2(l)$ ; (b)  $Cl^{-}(ac)$  e  $I_2(s)$ .

**Solución**

**Análisis:** Se pide determinar si se lleva a cabo una reacción al combinar un halogenuro y un halógeno en particular.

**Estrategia:** Un halógeno determinado reduce los aniones de los halógenos que están abajo de él en la tabla periódica. Por tanto, el halógeno más pequeño (de número atómico menor) terminará en forma de ion halogenuro. Si el halógeno de número atómico más pequeño ya es el halogenuro, no habrá reacción. Así pues, la clave para determinar si habrá o no reacción es localizar los elementos en la tabla periódica.

**Resolución:** (a) El  $Br_2$  oxida (quita electrones a) los aniones de los halógenos que están abajo de él en la tabla periódica. Por tanto, oxida el  $I^{-}$ .



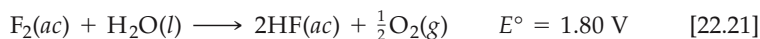
(b)  $Cl^{-}$  es el anión de un halógeno que está arriba del yodo en la tabla periódica. Por tanto, el  $I_2$  no oxida el  $Cl^{-}$ ; no hay reacción.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

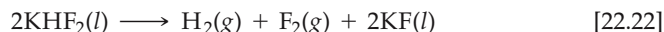
Escriba la ecuación química balanceada de la reacción que se lleva a cabo entre el  $Br^{-}(ac)$  y el  $Cl_2(ac)$ .

**Respuesta:**  $2Br^{-}(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow Br_2(l) + 2Cl^{-}(ac)$

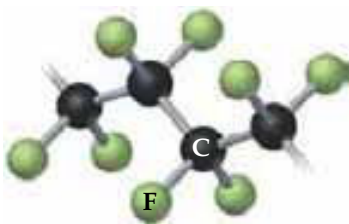
Adviértase en la tabla 22.2 que el potencial de reducción del  $F_2$  es excepcionalmente grande. El flúor gaseoso oxida el agua con facilidad:



No se puede preparar flúor por oxidación electrolytica de soluciones acuosas de sales de fluoruro porque el agua misma se oxida con más facilidad que el  $F^{-}$ . (Sección 20.9) En la práctica, el elemento se forma por oxidación electrolytica de una disolución de KF en HF anhidro. El KF reacciona con el HF para formar una sal,  $K^{+}HF_2^{-}$ , que actúa como portador de corriente en el líquido. (El ion  $HF_2^{-}$  es estable porque forma puentes de hidrógeno muy fuertes.) La reacción global de celda es



El cloro se produce principalmente por electrolysis de cloruro de sodio fundido o acuoso, como se describe en las secciones 20.9 y 23.4. Tanto el bromo como el yodo se obtienen en escala comercial por oxidación con  $Cl_2$  a partir de salmueras que contiene los iones halogenuro.

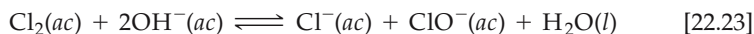


▲ **Figura 22.10** Estructura del Teflón<sup>MR</sup>, un polímero de fluorocarbono. El Teflón<sup>MR</sup> es un análogo del polietileno (Sección 12.2) con átomos de F en vez de átomos de H.

**Usos de los halógenos**

El flúor es un producto químico industrial importante. Se utiliza, por ejemplo, para preparar fluorocarbonos, que son compuestos estables de carbono y flúor que se utilizan como refrigerantes, lubricantes y plásticos. El Teflón<sup>MR</sup> (Figura 22.10 ◀) es un fluorocarbono polimérico notable por su gran estabilidad térmica y carencia de reactividad química. (El recuadro de “La química en acción” de la sección 25.4 describe el descubrimiento de este interesante y muy importante material.)

El cloro es, con mucho, el halógeno de mayor importancia comercial. En Estados Unidos se producen anualmente  $1.2 \times 10^{10}$  kg (13 millones de toneladas) de  $Cl_2$ . Además, la producción de cloruro de hidrógeno es de alrededor de  $4.4 \times 10^9$  kg (4.8 millones de toneladas) anuales. Alrededor de la mitad de este cloro interviene finalmente en la elaboración de compuestos orgánicos clorados, como el cloruro de vinilo ( $C_2H_3Cl$ ), que se utiliza para fabricar plásticos de cloruro de polivinilo (PVC). (Sección 12.2) Gran parte del resto se utiliza como agente blanqueador en las industrias papelera y textil. Cuando se disuelve en base diluida fría, el  $Cl_2$  se desproporciona en  $Cl^{-}$  e hipoclorito,  $ClO^{-}$ .



El hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) es el ingrediente activo de muchos blanqueadores líquidos. El cloro también se usa en el tratamiento de aguas para oxidar y, de este modo, destruir bacterias.  $\infty$  (Sección 18.6)

Ni el bromo ni el yodo se usan tan extensamente como el flúor y el cloro. Sin embargo, el bromo es necesario para el bromuro de plata de las películas fotográficas. Un uso común del yodo es como KI en la sal de mesa. La sal yodatada (Figura 22.11  $\blacktriangleright$ ) aporta la pequeña cantidad de yodo que es necesaria en nuestra dieta; es indispensable para la formación de tiroxina, una hormona que secreta la glándula tiroides. La falta de yodo en la dieta provoca un agrandamiento de la glándula tiroides, trastorno que se conoce como *bocio*.

## Halogenuros de hidrógeno

Todos los halógenos forman moléculas diatómicas estables con el hidrógeno. Las soluciones acuosas de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  y  $\text{HI}$  son ácidos fuertes.

Los halogenuros de hidrógeno se forman por reacción directa de los elementos. Sin embargo, el método más importante para prepararlos consiste en hacer reaccionar una sal del halogenuro con un ácido fuerte no volátil. El fluoruro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno se preparan de esta forma mediante la reacción de una sal de bajo costo y fácilmente disponible con ácido sulfúrico concentrado.



Ni el bromuro de hidrógeno ni el yoduro de hidrógeno se pueden preparar por medio de reacciones análogas de sales con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , porque éste oxida al  $\text{Br}^-$  y al  $\text{I}^-$  (Figura 22.12  $\blacktriangleright$ ). Esta diferencia de reactividad refleja la mayor facilidad de oxidación del  $\text{Br}^-$  y del  $\text{I}^-$  en comparación con el  $\text{F}^-$  y el  $\text{Cl}^-$ . Estas oxidaciones indeseables se evitan empleando un ácido no volátil, como el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que es un agente oxidante más débil que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### EJERCICIO TIPO 22.5

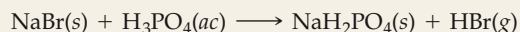
Escriba una ecuación balanceada de la formación de bromuro de hidrógeno gaseoso en la reacción de bromuro de sodio sólido con ácido fosfórico.

#### Solución

**Análisis:** Se pide escribir una ecuación balanceada de la reacción entre  $\text{NaBr}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para formar  $\text{HBr}$  y otro producto.

**Estrategia:** Como en las ecuaciones 22.24 y 22.25, se lleva a cabo una reacción de metátesis. Supongamos que sólo uno de los hidrógenos del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reacciona. (El número real depende de las condiciones de reacción.) Por tanto, el ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  que se forma estará asociado con el ion  $\text{Na}^+$  como  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  entre los productos de la ecuación.

**Resolución:** La ecuación balanceada es

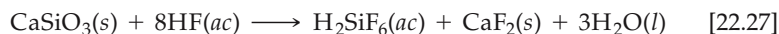
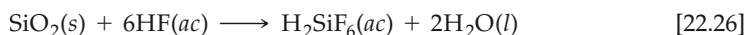


### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la ecuación balanceada de la preparación de  $\text{HI}$  a partir de  $\text{NaI}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Respuesta:**  $\text{NaI}(\text{s}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{l}) \longrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{s}) + \text{HI}(\text{g})$

Cuando se disuelven en agua, los halogenuros de hidrógeno forman soluciones de ácidos halohídricos. Estas soluciones presentan las propiedades características de los ácidos, como las reacciones con metales activos con desprendimiento de hidrógeno gaseoso.  $\infty$  (Sección 4.4) El ácido fluorhídrico también reacciona fácilmente con la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y con diversos silicatos para formar ácido hexafluorosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), como en estos ejemplos:



$\blacktriangle$  **Figura 22.11** La sal yodatada contiene 0.02% de KI en masa.



(a)



(b)

$\blacktriangle$  **Figura 22.12** (a) Yoduro de sodio en el tubo de ensayo de la izquierda y bromuro de sodio en el de la derecha. La pipeta contiene ácido sulfúrico. (b) El ácido sulfúrico agregado a los tubos de ensayo oxida el yoduro de sodio y forma yodo de color oscuro a la izquierda. A la derecha, el bromuro de sodio se oxida a bromo, de color pardo amarillento. Cuando está más concentrado, el bromo es de color pardo rojizo.



▲ **Figura 22.13** Vidrio grabado o escarchado. Diseños como éste se producen recubriendo primero el vidrio con cera. Después se quita la cera de las áreas por grabar. Al tratarlas con ácido fluorhídrico, las áreas expuestas del vidrio son atacadas y se produce el efecto de grabado.

El vidrio consiste en su mayor parte de estructuras de silicato (Sección 22.10), y estas reacciones permiten grabar o escarchar el vidrio (Figura 22.13) ◀. Es por esta razón que el HF se guarda en recipientes de cera o de plástico, no de vidrio.

### Interhalógenos

Debido a que los halógenos existen como moléculas diatómicas, también se forman moléculas diatómicas de dos átomos de halógeno diferentes. Estos compuestos son los ejemplos más sencillos de **interhalógenos**, los compuestos que se forman entre dos halógenos elementales; dos ejemplos de ellos son ClF e IF<sub>5</sub><sup>-</sup>.

Con una excepción, los interhalógenos superiores tienen un átomo central de Cl, Br o I rodeado de 3, 5 o 7 átomos de flúor. El gran tamaño del átomo de yodo hace posible la formación de IF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub> e IF<sub>7</sub>, donde el estado de oxidación del I es de +3, +5 y +7, respectivamente. Con un átomo central de bromo, que es más pequeño que el átomo de yodo, sólo se forman BrF<sub>3</sub> y BrF<sub>5</sub>. El cloro, que es aún más pequeño, forma ClF<sub>3</sub> y, con dificultad, ClF<sub>5</sub>. El único interhalógeno superior que no tiene átomos exteriores de F es el ICl<sub>3</sub>; el gran tamaño del átomo de I le permite dar cabida a tres átomos de Cl, en tanto que el Br no es lo bastante grande para permitir la formación de BrCl<sub>3</sub>.

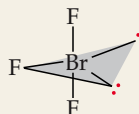
#### EJERCICIO TIPO 22.6

Con base en el modelo RPENV, describa la geometría molecular del BrF<sub>3</sub>.

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Para predecir la geometría del BrF<sub>3</sub>, primero se debe escribir su estructura de Lewis. Después se cuenta el número de dominios electrónicos en torno al átomo central de Br a fin de establecer la geometría de dominios electrónicos y considerar cuántos pares electrónicos enlazantes tiene, para luego determinar cómo transformar la geometría de dominios electrónicos en la geometría molecular.

**Resolución:** La estructura de Lewis del BrF<sub>3</sub> tiene tres pares de electrones enlazantes y dos pares solitarios en torno al átomo central de Br. De acuerdo con el modelo RPENV, estos cinco pares de electrones se distribuyen en torno al átomo central en los vértices de una bipirámide trigonal (Tabla 9.3). Como los pares solitarios requieren más espacio, se sitúan en el plano ecuatorial de la bipirámide trigonal:



Debido a que los pares solitarios empujan un poco hacia atrás los pares enlazantes, la molécula tiene la forma de una T doblada.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con base en el modelo RPENV, prediga la geometría molecular del IF<sub>3</sub>.

**Respuesta:** piramidal cuadrada

Debido a que los interhalógenos contienen un átomo de halógeno en un estado de oxidación positivo, son sumamente reactivos. Sin excepción, todos ellos son poderosos agentes oxidantes. Cuando el compuesto actúa como oxidante, el estado de oxidación del átomo de halógeno central disminuye a un valor más aceptable (por lo regular 0 o -1), como en el ejemplo que sigue:



### Oxiácidos y oxianiones

La tabla 22.3 ► resume la fórmula de los oxiácidos conocidos de los halógenos, así como la forma de nombrarlos.\* ∞ (Sección 2.8) La fuerza ácida de los oxiácidos aumenta con el estado de oxidación del átomo de halógeno central. ∞ (Sección 16.10)

\* El flúor forma un oxiácido: HOF. Debido a que la electronegatividad del flúor es mayor que la del oxígeno, se debe considerar que en este compuesto el flúor está en un estado de oxidación de -1, y el oxígeno, en el estado de oxidación 0.

TABLA 22.3 Oxiácidos de los halógenos

Estado de oxidación del halógeno	Fórmula del ácido			Nombre del ácido
	Cl	Br	I	
+1	HClO	HBrO	HIO	Ácido hipohaloso
+3	HClO <sub>2</sub>	—	—	Ácido haloso
+5	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>	Ácido hálco
+7	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	Ácido perhálco

Todos los oxiácidos son agentes oxidantes fuertes. Los oxianiones que se forman al quitar H<sup>+</sup> de los oxiácidos son, en general, más estables que los oxiácidos. Las sales de hipoclorito se usan como blanqueadores y desinfectantes debido a la gran capacidad oxidante del ion ClO<sup>-</sup>. El clorito de sodio se usa como agente blanqueador. De modo análogo, las sales de clorato son muy reactivas. Por ejemplo, el clorato de potasio se usa para hacer fósforos y fuegos artificiales.

El ácido perclórico y sus sales son los más estables de todos los oxiácidos y oxianiones. Las soluciones diluidas de ácido perclórico representan poco peligro, y casi todas las sales de perclorato son estables, salvo cuando se calientan con materiales orgánicos. Cuando se calientan, los percloratos se convierten en oxidantes vigorosos, e incluso violentos. Por consiguiente, se debe tener mucha precaución al manejar estas sustancias, y es crucial evitar el contacto entre percloratos y materiales fácilmente oxidables, como los metales activos y los compuestos orgánicos combustibles. El uso del perclorato de amonio (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) como oxidante en los cohetes impulsores de combustible sólido del transbordador espacial pone de manifiesto el poder oxidante de los percloratos. El propergol sólido contiene una mezcla de NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> y aluminio pulverizado, que es el agente reductor. Cada lanzamiento del transbordador requiere alrededor de 6 × 10<sup>5</sup> kg (700 toneladas) de NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (Figura 22.14 ▶).

Existen dos oxiácidos con yodo en el estado de oxidación +7. Estos ácidos per-yódicos son el HIO<sub>4</sub> (llamado ácido metaperyódico) y el H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (llamado ácido paraperyódico). Las dos formas existen en equilibrio en disolución acuosa.



El HIO<sub>4</sub> es un ácido fuerte, y el H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> es débil; las primeras dos constantes de disociación ácida del H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> son  $K_{a1} = 2.8 \times 10^{-2}$  y  $K_{a2} = 4.9 \times 10^{-9}$ . En la figura 22.15 ▶ se muestra la estructura del H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>. El gran tamaño del átomo de yodo le permite dar cabida a seis átomos de oxígeno a su alrededor. Los halógenos más pequeños no forman ácidos de este tipo.

## 22.5 Oxígeno

Ya a mediados del siglo XVII los científicos reconocían que el aire contenía un componente asociado con la combustión y la respiración. Sin embargo, ese componente no fue aislado sino hasta 1774, cuando Joseph Priestley (Figura 22.16 ▶) descubrió el oxígeno. Más tarde, Lavoisier dio al elemento el nombre de *oxígeno*, que significa “formador de ácido”.

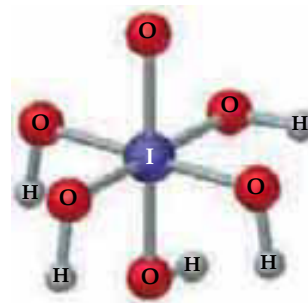
El oxígeno se encuentra combinado con otros elementos en una gran variedad de compuestos. De hecho, el oxígeno es el elemento más abundante en términos de masa tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano. Es el agente oxidante en el metabolismo de nuestros alimentos, y es crucial para la vida humana.

### Propiedades del oxígeno

El oxígeno tiene dos alótropos: O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. Cuando se habla de oxígeno molecular o simplemente de oxígeno, se entiende habitualmente que se habla del *dioxígeno* (O<sub>2</sub>), la forma normal del elemento; el O<sub>3</sub> se llama *ozono*.



▲ Figura 22.14 Lanzamiento del transbordador espacial Columbia desde el Centro Espacial Kennedy.



▲ Figura 22.15 Ácido paraperyódico (H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>).

▼ Figura 22.16 Joseph Priestley (1733–1804). Priestley se interesó en la química a la edad de 39 años. Debido a que Priestley vivía al lado de una cervecería, donde podía obtener dióxido de carbono, sus estudios se concentraron en un principio en este gas y más tarde se extendieron a otros gases. Por sospecharse que simpatizaba con la Revolución de Estados Unidos y la Revolución Francesa, una multitud quemó en 1791 su iglesia, su casa y su laboratorio en Birmingham, Inglaterra. Finalmente Priestley emigró a Estados Unidos en 1794, donde vivió sus últimos años en relativo aislamiento en Pensilvania.





A temperatura ambiente el dióxígeno es un gas incoloro e inodoro. Se condensa al estado líquido a  $-183^{\circ}\text{C}$ , y se congela a  $-218^{\circ}\text{C}$ . Es ligeramente soluble en agua, pero su presencia en ella es indispensable para la vida marina.

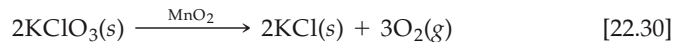
La configuración electrónica del átomo de oxígeno es  $[\text{He}]2s^22p^4$ . Por tanto, el oxígeno puede completar su octeto de electrones, ya sea tomando dos electrones para formar el ion óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), o bien compartiendo dos electrones. En sus compuestos covalentes el oxígeno tiende a formar dos enlaces, que pueden ser dos enlaces sencillos, como en el  $\text{H}_2\text{O}$ , o un doble enlace, como en el formaldehído ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ). La molécula misma de  $\text{O}_2$  contiene un doble enlace.  $\infty$  (Sección 9.8)

El enlace del  $\text{O}_2$  es muy fuerte (la entalpía de enlace es de  $495 \text{ kJ/mol}$ ). El oxígeno también forma enlaces fuertes con muchos otros elementos. En consecuencia, muchos compuestos oxigenados son termodinámicamente más estables que el  $\text{O}_2$ . En ausencia de un catalizador, no obstante, casi todas las reacciones del  $\text{O}_2$  tienen energías de activación grandes y requieren temperaturas elevadas para llevarse a cabo a una velocidad apropiada. Una vez que se inicia una reacción suficientemente exotérmica, sin embargo, ésta puede acelerarse rápidamente y proceder con violencia explosiva.

### Preparación de oxígeno

Casi todo el oxígeno comercial se obtiene del aire. El punto de ebullición normal del  $\text{O}_2$  es de  $-183^{\circ}\text{C}$ , en tanto que el del  $\text{N}_2$ , el otro componente principal del aire, es de  $-196^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, cuando se licua el aire y luego se calienta, el  $\text{N}_2$  ebulle y deja  $\text{O}_2$  líquido contaminado con pequeñas cantidades de  $\text{N}_2$  y Ar.

Un método común de laboratorio para preparar oxígeno es la descomposición térmica de clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) con dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) agregado como catalizador:



Al igual que el  $\text{H}_2$ , el  $\text{O}_2$  se puede recoger por desplazamiento de agua porque es relativamente poco soluble (Figura 22.5).

Gran parte del  $\text{O}_2$  de la atmósfera se repone en virtud del proceso de fotosíntesis, en el que las plantas verdes utilizan la energía de la luz solar para generar  $\text{O}_2$  a partir de  $\text{CO}_2$  atmosférico. La fotosíntesis, por consiguiente, no sólo regenera  $\text{O}_2$ : también consume  $\text{CO}_2$ .

### Usos del oxígeno


El oxígeno es una de las sustancias químicas industriales de más amplio consumo, sólo superado por el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). En Estados Unidos se consumen anualmente alrededor de  $2.5 \times 10^{10} \text{ kg}$  (25 millones de toneladas) de  $\text{O}_2$ . El oxígeno se puede transportar y almacenar ya sea en forma líquida o en recipientes de acero como gas comprimido. Sin embargo, alrededor de 70% de la producción de  $\text{O}_2$  se genera donde se necesita.

El oxígeno es, con mucho, el agente oxidante de uso más extendido. Más de la mitad del  $\text{O}_2$  que se produce se utiliza en la industria del acero, principalmente para eliminar impurezas del acero. También se usa para blanquear pulpa y papel. (La oxidación de compuestos coloridos suele dar productos incoloros.) En medicina, el oxígeno alivia las dificultades respiratorias. También se utiliza en conjunto con el acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) en la soldadura oxiacetilénica (Figura 22.17 ◀). La reacción entre  $\text{C}_2\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  es muy exotérmica, y genera temperaturas de más de  $3000^{\circ}\text{C}$ :



### Ozono

El ozono es un gas tóxico de color azul pálido con un marcado olor irritante. Casi cualquier persona es capaz de detectar alrededor de 0.01 ppm en el aire. La exposición a concentraciones de 0.1 a 1 ppm produce dolor de cabeza, ardor en los ojos e irritación de las vías respiratorias.

 Ejercicios con el CD-ROM  
Reacciones con oxígeno  
(Reactions with Oxygen)

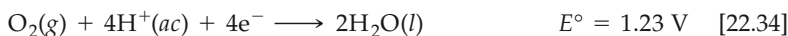
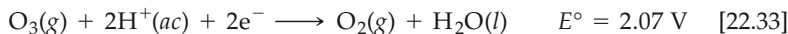


▲ **Figura 22.17** Soldadura con soplete oxiacetilénico. El calor de combustión del acetileno es excepcionalmente grande, por lo cual se alcanza una temperatura de llama muy alta.

En la figura 22.18 ► se muestra la estructura de la molécula de  $O_3$ , la cual posee un enlace  $\pi$  deslocalizado en tres átomos de oxígeno.  $\infty$  (Sección 8.6) Esta molécula se disocia con facilidad y forma átomos de oxígeno reactivos:



El ozono es un agente oxidante más fuerte que el dióxígeno. Una medida de este poder oxidante es el gran potencial estándar de reducción del  $O_3$  en comparación con el del  $O_2$ :

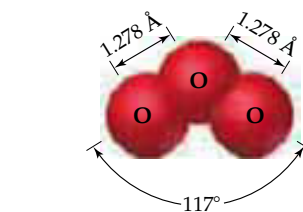
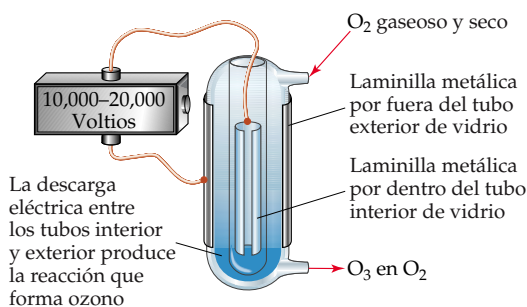


El ozono forma óxidos con numerosos elementos en condiciones en las que el  $O_2$  no reacciona; de hecho, oxida todos los metales comunes salvo el oro y el platino.

El ozono se prepara haciendo pasar electricidad a través de  $O_2$  seco en un aparato como el que se muestra en la figura 22.19 ▼:



El ozono no se puede guardar mucho tiempo, excepto a baja temperatura, porque se descompone con facilidad en  $O_2$ . Ciertos metales, como Ag, Pt y Pd, y muchos óxidos de metales de transición catalizan esta descomposición.



▲ **Figura 22.18** Estructura de la molécula de ozono.



Ejercicios con el CD-ROM  
Ozono  
(Ozone)

◀ **Figura 22.19** Aparato para producir ozono a partir de  $O_2$ .

### EJERCICIO TIPO 22.7

Con base en el  $\Delta G_f^\circ$  del ozono que se cita en el apéndice C, calcule la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , de la ecuación 22.35 a 298.0 K.

#### Solución

**Análisis:** Se pide calcular la constante de equilibrio de la formación de  $O_3$  a partir de  $O_2$  (Ecuación 22.35) dada la temperatura y el  $\Delta G_f^\circ$ .

**Estrategia:** La relación entre el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G_f^\circ$ , de una reacción y la constante de equilibrio de ésta se expuso en la ecuación 19.7, ecuación 19.22.

**Resolución:** Del apéndice C se tiene que

$$\Delta G_f^\circ(O_3) = 163.4 \text{ kJ/mol}$$

Por tanto, en el caso de la ecuación 22.35,

$$\Delta G^\circ = (2 \text{ mol } O_3)(163.4 \text{ kJ/mol } O_3) = 326.8 \text{ kJ}$$

De la ecuación 19.22 se tiene que

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Por consiguiente,

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-326.8 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.0 \text{ K})} = -131.9$$

$$K_{eq} = e^{-131.9} = 5 \times 10^{-58}$$

**Comentario:** Pese a la desfavorable constante de equilibrio, se puede preparar ozono a partir de  $O_2$  como se describe en el texto precedente. La energía de la descarga eléctrica supera la desfavorable energía libre de formación, y el  $O_3$  se retira antes que la reacción inversa se pueda llevar a cabo, de modo que el resultado es una mezcla que no está en equilibrio.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Con base en los datos del apéndice C, calcule el  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) de la ecuación 22.32 a 298.0 K.

**Respuesta:**  $\Delta G^\circ = 66.7 \text{ kJ}$ ;  $K_{eq} = 2 \times 10^{-12}$

En la actualidad, los usos del ozono como producto químico industrial son relativamente limitados. El ozono se usa en ocasiones en vez de cloro para tratar agua doméstica, pues al igual que el  $\text{Cl}_2$ , mata bacterias y oxida compuestos orgánicos. El uso mayor del ozono, sin embargo, es en la preparación de productos farmacéuticos, lubricantes sintéticos y otros compuestos orgánicos de utilidad comercial, donde el  $\text{O}_3$  se usa para romper dobles enlaces carbono-carbono.

El ozono es un componente importante de las capas altas de la atmósfera, donde impide el paso de la radiación ultravioleta. De este modo el ozono protege a la Tierra de los efectos de estos rayos de alta energía. Por esta razón, el agotamiento del ozono atmosférico constituye una preocupación científica muy importante.  $\infty$  (Sección 18.3) En la parte baja de la atmósfera, en cambio, se considera al ozono como un contaminante del aire. Es uno de los principales componentes del *smog*.  $\infty$  (Sección 18.4) Debido a su poder oxidante, daña los sistemas vivos y los materiales estructurales, en especial el caucho.

## Óxidos

La electronegatividad del oxígeno sólo es inferior a la del flúor. En consecuencia, el oxígeno presenta estados de oxidación negativos en todos sus compuestos excepto en los que forma con el flúor:  $\text{OF}_2$  y  $\text{O}_2\text{F}_2$ . El estado de oxidación  $-2$  es con mucho el más común. Los compuestos con este estado de oxidación se llaman *óxidos*.

Los no metales forman óxidos covalentes. En su mayoría, estos óxidos son moléculas simples de puntos de fusión y de ebullición bajos. El  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{B}_2\text{O}_3$ , sin embargo, tienen estructuras poliméricas.  $\infty$  (Secciones 22.10 y 22.11) Casi todos los óxidos de los no metales se combinan con agua para formar oxiácidos. El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), por ejemplo, forma ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) al disolverse en agua:



Esta reacción y la del  $\text{SO}_3$  con  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son responsables en gran parte de la lluvia ácida.  $\infty$  (Sección 18.4). La reacción análoga de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  para formar ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) causa la acidez del agua carbonatada.

Los óxidos que reaccionan con agua para formar ácidos se llaman **anhídridos ácidos** (anhídrido significa "sin agua") u **óxidos ácidos**. Unos pocos óxidos no metálicos, en especial aquéllos en los que el no metal se halla en un estado de oxidación bajo (como  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{CO}$ ), no reaccionan con agua y no son anhídridos ácidos.

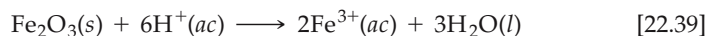
La mayor parte de los óxidos metálicos son compuestos iónicos. Los óxidos iónicos que se disuelven en agua forman hidróxidos al reaccionar con ella y, por tanto, se conocen como **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. El óxido de bario ( $\text{BaO}$ ), por ejemplo, reacciona con el agua para formar hidróxido de bario [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ].



Esta reacción se muestra en la figura 22.20  $\blacktriangleleft$ . Las reacciones de este tipo se deben a la gran basicidad del ion  $\text{O}^{2-}$  y a su hidrólisis prácticamente completa en agua.



Incluso los óxidos iónicos insolubles en agua tienden a disolverse en ácidos fuertes. Por ejemplo, el óxido de hierro(III) se disuelve en ácidos:



Esta reacción se emplea para eliminar la herrumbre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) del hierro o del acero antes de aplicar una capa protectora de zinc o estaño.

De los óxidos que presentan caracteres tanto ácido como básico se dice que son *anfóteros*.  $\infty$  (Sección 16.2) Si un metal forma más de un óxido, el carácter básico del óxido disminuye a medida que aumenta el estado de oxidación del metal.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Tendencias periódicas:  
comportamiento ácido-base de los  
óxidos  
(Periodic Trends: Acid-Base  
Behavior of Oxides)



**Ejercicios con el CD-ROM**  
El dióxido de carbono se  
comporta como un ácido en agua  
(Carbon Dioxide Behaves as an  
Acid in Water)



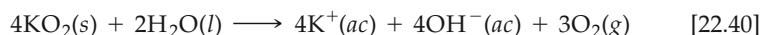
$\blacktriangle$  **Figura 22.20** El óxido de bario ( $\text{BaO}$ ), que es el sólido blanco del fondo del recipiente, reacciona con el agua y forma hidróxido de bario [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ]. El color púrpura rojizo de la disolución se debe a la fenolftaleína, e indica la presencia de iones  $\text{OH}^{-}$  en la disolución.

Óxido	Estado de oxidación del Cr	Naturaleza del óxido
CrO	+2	Básico
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3	Anfótero
CrO <sub>3</sub>	+6	Ácido

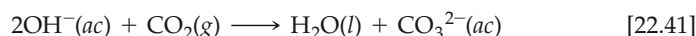
## Peróxidos y superóxidos

Los compuestos con enlaces O—O y oxígeno en un estado de oxidación de  $-1$  se llaman *peróxidos*. El oxígeno tiene un estado de oxidación de  $-\frac{1}{2}$  en el  $O_2^-$ , que se conoce como ion *superóxido*. Los metales más activos (K, Rb y Cs) reaccionan con  $O_2$  para formar superóxidos ( $KO_2$ ,  $RbO_2$  y  $CsO_2$ ). Sus vecinos activos de la tabla periódica (Na, Ca, Sr y Ba) forman peróxidos ( $Na_2O_2$ ,  $CaO_2$ ,  $SrO_2$  y  $BaO_2$ ) al reaccionar con  $O_2$ . Los metales menos activos y los no metales producen óxidos normales.  $\infty$  (Sección 7.8)

Cuando los superóxidos se disuelven en agua, se desprende  $O_2$ :



Porque ocurre esta reacción, el superóxido de potasio ( $KO_2$ ) se utiliza como fuente de oxígeno en máscaras que se emplean para trabajos de rescate (Figura 22.21 ►). La humedad del aliento descompone el compuesto en  $O_2$  y KOH. El KOH así formado elimina el  $CO_2$  del aire exhalado:



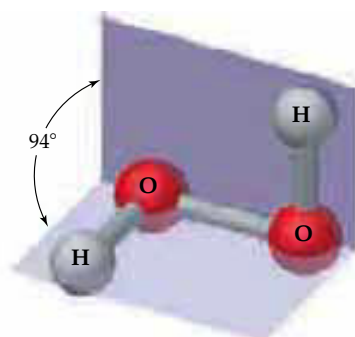
El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es el peróxido más conocido y de mayor importancia comercial. En la figura 22.22 ▼ se muestra la estructura del  $H_2O_2$ . El peróxido de hidrógeno puro es un líquido pegajoso transparente con una densidad de  $1.47 \text{ g/cm}^3$  a  $0^\circ\text{C}$ . Funde a  $-0.4^\circ\text{C}$ , y su punto de ebullición normal es de  $151^\circ\text{C}$ . Estas propiedades son características de un líquido muy polar y con fuertes puentes de hidrógeno, como el agua. El peróxido de hidrógeno concentrado es una sustancia peligrosamente reactiva, porque su descomposición en agua y oxígeno gaseoso es muy exotérmica.



El peróxido de hidrógeno se expende en el comercio como reactivo químico en soluciones acuosas de hasta 30% en masa. En las farmacias se vende una disolución que contiene alrededor de 3% en masa de  $H_2O_2$  y que se usa como antiséptico suave; soluciones un poco más concentradas se emplean para blanquear materiales textiles.



▲ **Figura 22.21** Los bomberos y rescatistas utilizan un equipo autónomo de respiración. La fuente de oxígeno es la reacción entre el superóxido de potasio ( $KO_2$ ) y el agua del aliento.



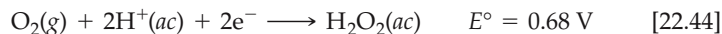
◀ **Figura 22.22** Estructura molecular del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Obsérvese que los átomos de las moléculas no están en un solo plano.



Ejercicios con el CD-ROM  
Peróxido de hidrógeno  
(Hydrogen Peroxide)

El ion peróxido es también un producto secundario del metabolismo, resultado de la reducción del oxígeno molecular ( $O_2$ ). El organismo elimina esta especie reactiva mediante enzimas como la peroxidasa y la catalasa.

El peróxido de hidrógeno actúa ya sea como agente oxidante o como agente reductor. Las medias reacciones de reducción en disolución ácida son



La combinación de estas dos medias reacciones da lugar a la **desproporción** del  $H_2O_2$  en  $H_2O$  y  $O_2$  que se muestra en la ecuación 22.43. Esta reacción es muy favorable ( $E^\circ = 1.78 \text{ V} - 0.68 \text{ V} = +1.10 \text{ V}$ ). Hay desproporción cuando un elemento se oxida y se reduce simultáneamente.

## 22.6 Los otros elementos del grupo 6A: S, Se, Te y Po

6A
8 O
16 S
34 Se
52 Te
84 Po

Además del oxígeno, los otros elementos del grupo 6A son azufre, selenio, telurio y polonio. En esta sección estudiaremos las propiedades del grupo en conjunto para luego examinar la química del azufre, del selenio y del telurio. No diremos mucho acerca del polonio, que no tienen isótopos estables y sólo se encuentra en cantidades mínimas en los minerales que contienen radio.

### Características generales de los elementos del grupo 6A

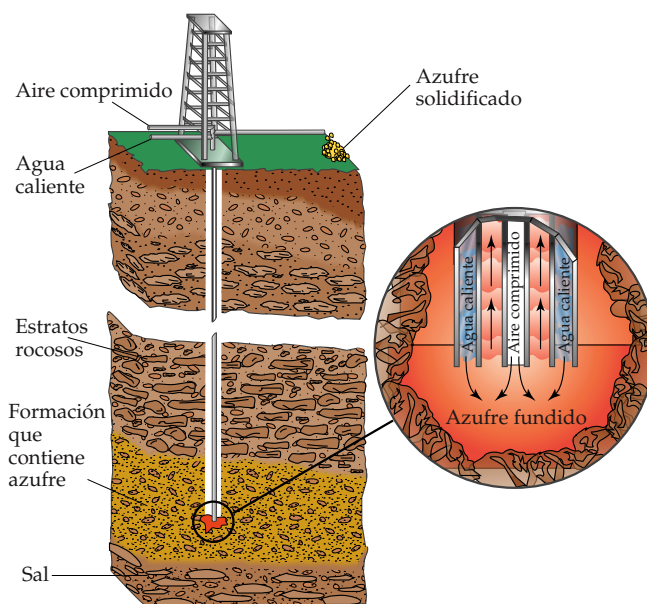
Los elementos del grupo 6A poseen la configuración electrónica externa general  $ns^2np^4$ , donde  $n$  tiene valores de 2 a 6. Por consiguiente, estos elementos pueden alcanzar una configuración electrónica de gas noble por adición de dos electrones, lo que da por resultado un estado de oxidación de  $-2$ . Puesto que los elementos del grupo 6A son no metales, éste es un estado de oxidación común. Sin embargo, y a excepción del oxígeno, también es común encontrar los elementos del grupo 6A en estados de oxidación positivos de hasta  $+6$ , y pueden tener capas de valencia expandidas. Así, por ejemplo, existen compuestos como  $SF_6$ ,  $SeF_6$  y  $TeF_6$  en los que el átomo central se halla en el estado de oxidación  $+6$  con más de un octeto de electrones de valencia.

La tabla 22.4 ▼ resume algunas de las propiedades más importantes de los átomos de los elementos del grupo 6A. En casi todas las propiedades reseñadas en la tabla 22.4 se observa una variación regular en función del número atómico creciente. Por ejemplo, los radios atómicos e iónicos aumentan y las energías de ionización disminuyen, como es de esperar, en el sentido descendente de la familia.

**TABLA 22.4** Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Propiedad	O	S	Se	Te
Radio atómico (Å)	0.73	1.04	1.17	1.43
Radio iónico, $X^{2-}$ (Å)	1.40	1.84	1.98	2.21
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1314	1000	941	869
Afinidad electrónica (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1
Entalpía del enlace sencillo X—X (kJ/mol)	146*	266	172	126
Potencial de reducción a $H_2X$ en disolución ácida (V)	1.23	0.14	-0.40	-0.72

\* Con base en la energía del enlace O—O en el  $H_2O_2$ .



◀ **Figura 22.23** Extracción de azufre por el proceso Frasch. El proceso se llama así en honor a Herman Frasch, quien lo inventó a principios de la década de 1890. El proceso resulta particularmente útil para recuperar azufre de depósitos situados bajo arenas movedizas o agua.

### Presencia en la naturaleza y preparación de S, Se y Te

Los grandes depósitos subterráneos son la fuente principal de azufre elemental. Para obtener el elemento de estos depósitos se utiliza el *proceso Frasch*, el cual se ilustra en la figura 22.23 ▲. El método se basa en el bajo punto de fusión y la baja densidad del azufre. Se introduce forzosamente agua sobrecalentada en el depósito, donde funde el azufre. Después, mediante aire comprimido, se obliga al azufre fundido a subir por un tubo hasta la superficie, donde el azufre se enfría y solidifica.

El azufre también es muy abundante en forma de minerales de sulfuro y sulfato. Su presencia como componente menor de la hulla y del petróleo plantea un problema de gran magnitud. La quema de estos combustibles “sucios” origina una seria contaminación con dióxido de azufre. ∞ (Sección 18.4) Se han hecho muchos esfuerzos por eliminar este azufre, los cuales han incrementado la disponibilidad del elemento. La venta del azufre contribuye a compensar en parte los costos de los procesos y equipo de desulfuración.

El selenio y el telurio están presentes en minerales como  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  y  $\text{Au}_2\text{Te}$ . También existen como componentes secundarios en menas de sulfuros de cobre, hierro, níquel y plomo.

### Propiedades y usos del azufre, selenio y telurio

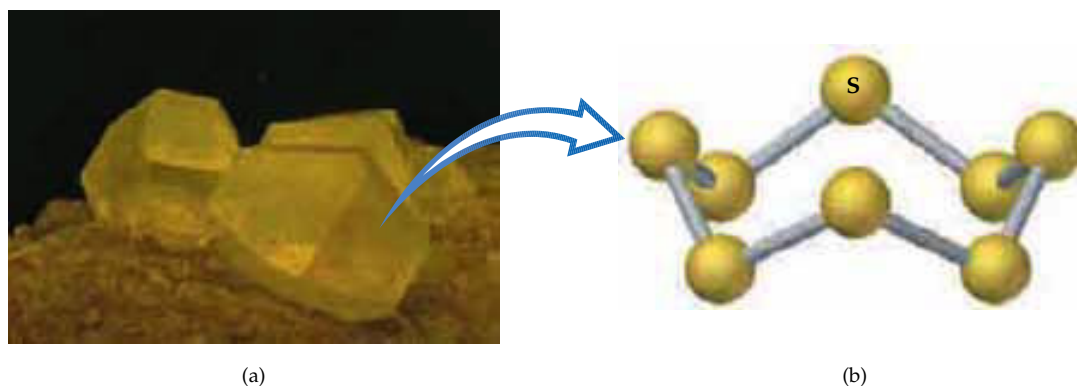
En la forma en que lo encontramos normalmente, el azufre es amarillo, insípido y casi inodoro. Es insoluble en agua y existe en varias formas alotrópicas. La forma termodinámicamente estable a temperatura ambiente es el azufre rómbico, que consiste en anillos flexionados de  $\text{S}_8$ , como se muestra en la figura 22.24 ►. Cuando se calienta arriba de su punto de fusión ( $113^\circ\text{C}$ ), el azufre sufre diversos cambios. El azufre fundido primero contiene moléculas de  $\text{S}_8$  y es fluido porque los anillos se deslizan con facilidad unos sobre otros. Al continuar el calentamiento de este líquido de color pajá los anillos se rompen, y los fragmentos se unen para formar moléculas muy largas que se enmarañan unas con otras. En consecuencia, el azufre se torna muy viscoso.



Ejercicios con el CD-ROM

$\text{S}_8$

( $\text{S}_8$ )



▲ **Figura 22.24** La forma cristalina amarilla común del azufre rómbico consiste en moléculas de  $S_8$ . Estas moléculas son anillos flexionados de átomos de S.



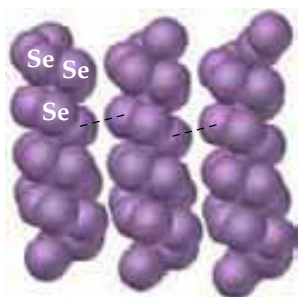
▲ **Figura 22.25** Cuando el azufre se calienta arriba de su punto de fusión ( $113^\circ\text{C}$ ), se torna oscuro y viscoso. Aquí se muestra el líquido cayendo en agua fría, donde solidifica de nuevo.

Este cambio se caracteriza por el cambio a un color pardo rojizo oscuro (Figura 22.25 ◀). Si la temperatura continúa aumentando, las cadenas se rompen y la viscosidad disminuye de nuevo.

La mayor parte de los  $1.4 \times 10^{10}$  kg (14 millones de toneladas) de azufre que se producen cada año en Estados Unidos se utiliza para elaborar ácido sulfúrico. El azufre también se usa para vulcanizar caucho, un proceso que aumenta la resistencia de este material al introducir enlaces transversales entre las cadenas de polímero. ∞ (Sección 12.2)

Los alótropos más estables tanto del selenio como del telurio son sustancias cristalinas que contienen cadenas helicoidales de átomos, como se ilustra en la figura 22.26 ◀. Cada átomo de la cadena está próximo a átomos de cadenas adyacentes y, al parecer, estos átomos comparten pares electrónicos en alguna medida.

La conductividad eléctrica del selenio es muy escasa en la oscuridad, pero aumenta considerablemente por exposición a la luz. Esta propiedad del elemento se utiliza en las celdas fotoeléctricas y en los fotómetros. Las fotocopiadoras también dependen de la fotoconductividad del selenio. Las máquinas fotocopiadoras contienen una banda o tambor recubierto de una película de selenio. Este tambor se carga electrostáticamente y en seguida se expone a la luz que refleja la imagen por fotocopiar. El selenio pierde su carga eléctrica en las partes donde la exposición a la luz lo ha tornado conductor. Un polvo negro (el "toner") se adhiere sólo a las áreas que conservan su carga. La fotocopia se forma cuando se transfiere el toner a una hoja de papel ordinario, la cual se calienta para fundir el toner en el papel.

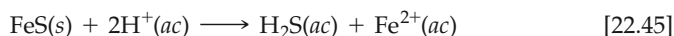


▲ **Figura 22.26** Parte de la estructura del selenio cristalino. Las líneas punteadas representan interacciones enlazantes débiles entre átomos de cadenas adyacentes. El telurio tiene la misma estructura.

## Sulfuros

El azufre forma compuestos por combinación directa con muchos elementos. Cuando el elemento es menos electronegativo que el azufre, se forman *sulfuros*, que contienen  $S^{2-}$ . Por ejemplo, se forma sulfuro de hierro(II), ( $\text{FeS}$ ), por combinación directa de hierro y azufre. Muchos elementos metálicos se encuentran en forma de menas de sulfuro, como el  $\text{PbS}$  (galena) y el  $\text{HgS}$  (cinabrio). Una serie de menas afines que contienen el ion disulfuro,  $S_2^{2-}$  (análogo al ion peróxido), se conocen como *piritas*. La pirita de hierro,  $\text{FeS}_2$ , se presenta en forma de cristales cúbicos de color amarillo dorado (Figura 22.27 ▶). Debido a que ocasionalmente los mineros lo confunden con oro, se le suele llamar "oro de los tontos".

Uno de los sulfuros más importantes es el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Esta sustancia no se produce normalmente por unión directa de los elementos porque es inestable a temperaturas elevadas y se descompone en sus elementos. Habitualmente se prepara por la acción de un ácido diluido sobre sulfuro de hierro(II).



Una de las propiedades del sulfuro de hidrógeno que se reconoce con más facilidad es su olor. Al  $\text{H}_2\text{S}$  se debe en gran medida el olor desagradable de los huevos podridos. En realidad, el sulfuro de hidrógeno es muy tóxico. Afortunadamente, nuestra nariz es capaz de detectar  $\text{H}_2\text{S}$  en concentraciones extremadamente pequeñas, no tóxicas. A fin de impartir al gas natural un olor detectable, se le añaden ciertas moléculas orgánicas que contienen azufre y poseen un olor semejante.



▲ **Figura 22.27** La pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) se conoce también como "oro de los tontos" porque su color ha hecho creer a muchos que es oro. El oro es mucho más denso y blando que la pirita.

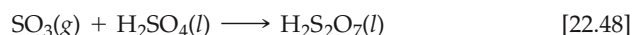
### Óxidos, oxiácidos y oxianiones de azufre

Cuando se quema azufre en aire se forma dióxido de azufre, un compuesto tóxico y de olor asfixiante. El gas es especialmente tóxico para los organismos inferiores, como los hongos, y por esta razón se usa como fungicida para esterilizar frutos secos y vino. A una presión de 1 atm y a temperatura ambiente, el  $\text{SO}_2$  se disuelve en agua y forma una disolución de concentración aproximadamente 1.6 M. La disolución de  $\text{SO}_2$  es ácida, y se describe como ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). El ácido sulfuroso es un ácido diprótico:



Las sales de  $\text{SO}_3^{2-}$  (sulfitos) y de  $\text{HSO}_3^-$  (hidrogenosulfitos o bisulfitos) son muy conocidas. Se usan pequeñas cantidades de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  o  $\text{NaHSO}_3$  como aditivos de alimentos para prevenir su descomposición por la acción de las bacterias. Debido a que algunas personas son extremadamente alérgicas a los sulfitos, ahora todos los productos alimenticios deben llevar una advertencia referente a su presencia.

Aunque la combustión de azufre en aire produce principalmente  $\text{SO}_2$ , se forman además pequeñas cantidades de  $\text{SO}_3$ . La reacción produce principalmente  $\text{SO}_2$  porque la barrera de energía de activación para la oxidación ulterior a  $\text{SO}_3$  es muy grande, a menos que se catalice la reacción. El trióxido de azufre tiene gran importancia comercial porque es el anhídrido del ácido sulfúrico. En la manufactura de ácido sulfúrico, primero se obtiene  $\text{SO}_2$  quemando azufre. El  $\text{SO}_2$  se oxida luego a  $\text{SO}_3$  con ayuda de un catalizador, como  $\text{V}_2\text{O}_5$  o platino. El  $\text{SO}_3$  se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  porque no se disuelve con rapidez en agua (Ecuación 22.48). El  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  producto de esta reacción, llamado ácido piro sulfúrico, se vierte entonces en agua para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como se muestra en la ecuación 22.49.



El ácido sulfúrico comercial contiene 98% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es un líquido denso, incoloro y aceitoso que hierve a  $340^\circ\text{C}$ . El ácido sulfúrico tiene muchas propiedades útiles: es un ácido fuerte, un buen agente deshidratante y un agente oxidante moderadamente bueno. Su capacidad deshidratante se demuestra en la figura 22.28 ▼.

Año con año, el ácido sulfúrico es la sustancia química que más se produce en Estados Unidos, donde la producción anual es de alrededor de  $4.0 \times 10^{10}$  kg



(a)

(b)

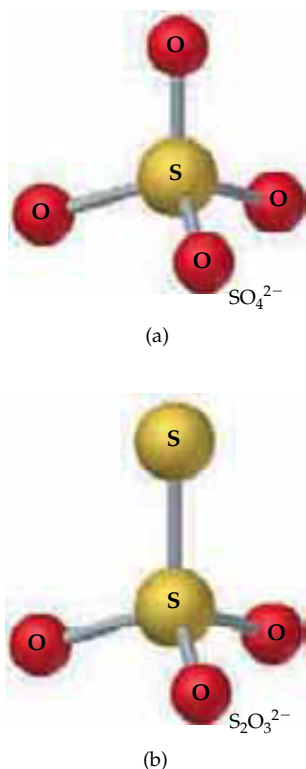
(c)

◀ **Figura 22.28** Reacción entre sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) y ácido sulfúrico concentrado. La sacarosa es un carbohidrato que contiene dos átomos de H por cada átomo de O. El ácido sulfúrico, que es un excelente agente deshidratante, quita  $\text{H}_2\text{O}$  a la sacarosa y forma carbono, la masa negra que se obtiene al final de la reacción.



Ejercicios con el CD-ROM  
Deshidratación de azúcar  
(Dehydration of Sugar)

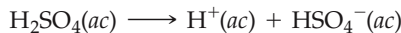




▲ **Figura 22.29** Comparación de las estructuras (a) del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y (b) del ion tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

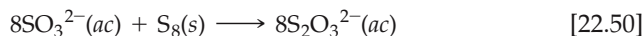
(40 millones de toneladas). En casi todo proceso de manufactura se emplea ácido sulfúrico con algún propósito. En consecuencia, se considera su consumo como una medida de la actividad industrial.

El ácido sulfúrico se clasifica como un ácido fuerte, pero sólo el primer hidrógeno se ioniza totalmente en disolución acuosa. El segundo hidrógeno se ioniza sólo en parte.



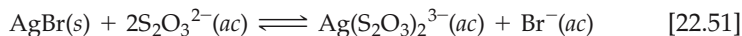
En consecuencia, el ácido sulfúrico forma dos series de compuestos: sulfatos y bisulfatos (o hidrogenosulfatos). Las sales de bisulfato son componentes comunes de los “ácidos secos” con los que se ajusta el pH de albercas y tinas de baño calientes; también son componentes de muchos limpiadores para taza de excusado.

El ion tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) está relacionado con el ion sulfato y se forma al hervir una disolución alcalina de  $\text{SO}_3^{2-}$  con azufre elemental.

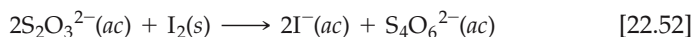


El término *tio* indica la sustitución de oxígeno por azufre. En la figura 22.29 ◀ se comparan las estructuras respectivas de los iones sulfato y tiosulfato. Cuando se acidifica, el ion tiosulfato se descompone en azufre y  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

La sal pentahidratada del tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), conocida como “hiposulfito”, se utiliza en fotografía. La película fotográfica consiste en una suspensión de microcristales de AgBr en gelatina. Cuando se expone a la luz, parte del AgBr se descompone y forma granos muy pequeños de plata. Al tratar la película con un agente reductor suave (el “revelador”), se reducen los iones  $\text{Ag}^+$  cercanos a los granos de plata y se forma una imagen de plata metálica negra. La película se trata luego con disolución de tiosulfato de sodio para eliminar el AgBr no expuesto. El ion tiosulfato reacciona con el AgBr para formar un complejo soluble de tiosulfato de plata.



Esta etapa del proceso se llama “fijación”. El ion tiosulfato también se emplea en el análisis cuantitativo como agente reductor de yodo:



## 22.7 Nitrógeno

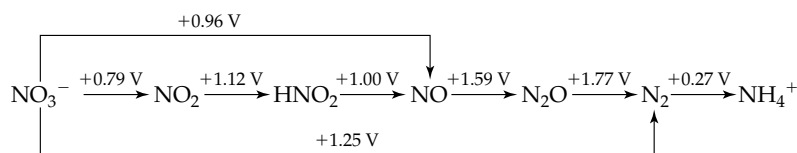
El botánico escocés Daniel Rutherford descubrió el nitrógeno en 1772. Rutherford encontró que, si encerraba un ratón en un frasco herméticamente cerrado, el animal consumía rápidamente el componente sustentador de la vida del aire (oxígeno) y moría. Si se eliminaba el “aire fijo” ( $\text{CO}_2$ ) del recipiente, quedaba un “aire nocivo” incapaz de sustentar ni la combustión ni la vida. Ahora conocemos ese gas como nitrógeno.

El nitrógeno constituye 78% del volumen de la atmósfera terrestre, donde se encuentra en forma de moléculas de  $\text{N}_2$ . Aunque el nitrógeno es un elemento clave de los organismos vivos, los compuestos de nitrógeno no abundan en la corteza terrestre. Los principales depósitos naturales de compuestos de nitrógeno son los de  $\text{KNO}_3$  (salitre) de la India y los de  $\text{NaNO}_3$  (nitrato) de Chile y otras regiones desérticas de América del Sur.

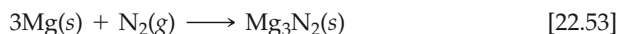
### Propiedades del nitrógeno

El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido compuesto de moléculas de  $\text{N}_2$ . Su punto de fusión es de  $-210^\circ\text{C}$ , y su punto de ebullición normal es de  $-196^\circ\text{C}$ .

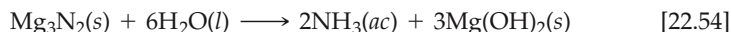
La molécula de  $\text{N}_2$  es muy poco reactiva debido al fuerte triple enlace entre los átomos de nitrógeno (la entalpía del enlace  $\text{N} \equiv \text{N}$  es de  $941 \text{ kJ/mol}$ , casi el doble que la del enlace del  $\text{O}_2$ ; véase la Tabla 8.4). Cuando las sustancias arden en aire, normalmente reaccionan con el  $\text{O}_2$  pero no con el  $\text{N}_2$ . Sin embargo, cuando el magnesio se



quemado en aire también reacciona con el  $N_2$  para formar nitruro de magnesio ( $Mg_3N_2$ ). El litio sufre una reacción similar en la que forma  $Li_3N$ .



El ion nitruro es una base fuerte de Brønsted-Lowry. Reacciona con agua para formar amoníaco ( $NH_3$ ), como en la reacción siguiente:



La configuración electrónica del nitrógeno es  $[He]2s^22p^3$ . El elemento presenta todos los estados de oxidación formales de +5 a -3, como se muestra en la tabla 22.5 ▶. Los estados de oxidación +5, 0 y -3 son los más comunes y, en general, los más estables de éstos. Debido a que el nitrógeno es más electronegativo que todos los elementos salvo el flúor, el oxígeno y el cloro, presenta estados de oxidación positivos sólo en combinación con estos tres elementos.

La figura 22.30 ▲ resume los potenciales estándar de reducción de la interconversión de varias especies nitrogenadas comunes. Los potenciales en el diagrama son grandes y positivos, lo cual indica que los óxidos y oxianiones de nitrógeno que se muestran son agentes oxidantes fuertes.

### Preparación y usos del nitrógeno

El nitrógeno elemental se obtiene en cantidades comerciales por destilación fraccionada de aire líquido. Cada año se producen en Estados Unidos alrededor de  $3.6 \times 10^{10}$  kg (36 millones de toneladas) de  $N_2$ .

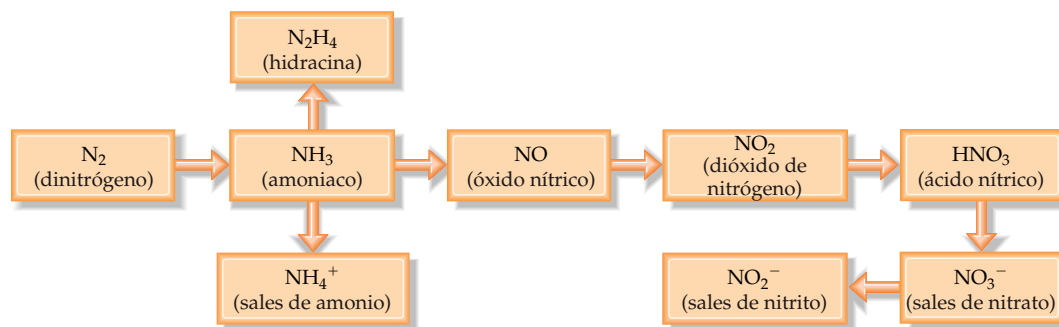
Debido a su escasa reactividad, se usan grandes cantidades de  $N_2$  como atmósfera inerte para desechar el  $O_2$  durante el procesamiento y empaquetado de alimentos, en la manufactura de productos químicos, en la fabricación de metales y en la producción de dispositivos electrónicos. El  $N_2$  líquido se emplea como refrigerante para congelar alimentos con rapidez.

El uso mayor del  $N_2$  se da en la manufactura de fertilizantes nitrogenados, que aportan una fuente de nitrógeno *fijado*. Ya se analizó la fijación de nitrógeno en el recuadro de "Química y vida" de la sección 14.7 y en el recuadro de "La química en acción" de la sección 15.1. El punto de partida para fijar nitrógeno es la manufactura de amoníaco por el proceso Haber. ∞ (Sección 15.1) El amoníaco se transforma luego en diversas especies nitrogenadas simples y útiles, como se muestra en la figura 22.31 ▼. Muchas de las reacciones a lo largo de esta cadena de conversión se analizan con más detenimiento más adelante en esta misma sección.

◀ **Figura 22.30** Potenciales estándar de reducción en disolución ácida de algunos compuestos nitrogenados comunes. La reducción de  $NO_3^-$  a  $NO_2$  en disolución ácida, por ejemplo, tiene un potencial estándar de electrodo de 0.79 V (dato de la extrema izquierda). Usted puede balancear esta media reacción aplicando las técnicas expuestas en la sección 20.2.

**TABLA 22.5** Estados de oxidación del nitrógeno

Estado de oxidación	Ejemplos
+5	$N_2O_5$ , $HNO_3$ , $NO_3^-$
+4	$NO_2$ , $N_2O_4$
+3	$HNO_2$ , $NO_2^-$ , $NF_3$
+2	$NO$
+1	$N_2O$ , $H_2N_2O_2$ , $N_2O_2^{2-}$ , $HNF_2$
0	$N_2$
-1	$NH_2OH$ , $NH_2F$
-2	$N_2H_4$
-3	$NH_3$ , $NH_4^+$ , $NH_2^-$

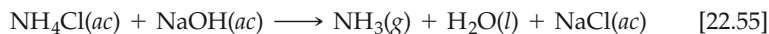


▲ **Figura 22.31** Etapas de la conversión de  $N_2$  en compuestos comunes de nitrógeno.

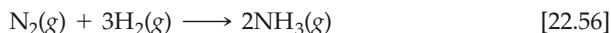
## Compuestos hidrogenados de nitrógeno

El *amoniaco* es el compuesto de nitrógeno más importante. Es un gas incoloro y tóxico con un olor irritante característico. Como ya hemos señalado, la molécula de  $\text{NH}_3$  es básica ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ).  $\infty$  (Sección 16.7)

En el laboratorio se prepara  $\text{NH}_3$  mediante la acción del  $\text{NaOH}$  sobre una sal de amonio. El ion  $\text{NH}_4^+$ , que es el ácido conjugado del  $\text{NH}_3$ , transfiere un protón al  $\text{OH}^-$ . El  $\text{NH}_3$  resultante es volátil y se expulsa de la disolución mediante un calentamiento moderado.

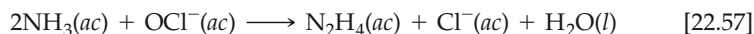


La producción comercial de  $\text{NH}_3$  se lleva a cabo por el proceso Haber.



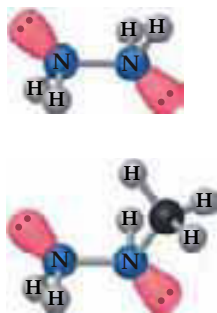
Cada año se producen alrededor de  $1.6 \times 10^{10}$  kg (16 millones de toneladas) de amoniaco en Estados Unidos. Aproximadamente 75% se utiliza como fertilizante.

La *hidracina* ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) guarda la misma relación con el amoniaco que el peróxido de hidrógeno con el agua. Como se muestra en la figura 22.32  $\blacktriangleleft$ , la molécula de hidracina contiene un enlace sencillo N—N. La hidracina es muy tóxica. Se prepara mediante la reacción de amoniaco con ion hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) en disolución acuosa.



Esta reacción es compleja, y en ella participan varios intermediarios, entre ellos la cloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ). Se desprenden burbujas de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  tóxica cuando se mezcla amoniaco doméstico y blanqueador de cloro (que contiene  $\text{OCl}^-$ ). Esta reacción es una razón de la frecuentemente citada advertencia de no mezclar blanqueador y amoniaco doméstico.

La hidracina pura es un líquido incoloro y aceitoso que estalla cuando se calienta en aire. Se puede manejar sin peligro en disolución acuosa, donde se comporta como una base débil ( $K_b = 1.3 \times 10^{-6}$ ). Este compuesto es un agente reductor fuerte y versátil. El uso principal de la hidracina y de otros compuestos afines a ella, como la metilhidracina (Figura 22.32), es como combustible de cohetes.



$\blacktriangle$  **Figura 22.32** Estructura de la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) y de la metilhidracina ( $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ ).

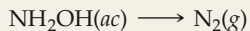
### EJERCICIO TIPO 22.8

La hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) reduce el cobre(II) al metal libre en disoluciones ácidas. Escriba una ecuación balanceada de la reacción, suponiendo que el producto de oxidación es  $\text{N}_2$ .

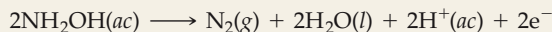
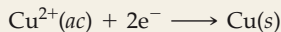
#### Solución

**Análisis y estrategia:** Se indica que la reacción entre  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  produce  $\text{N}_2$  y  $\text{Cu}$ . Se pide escribir una ecuación balanceada de la reacción. Puesto que el  $\text{Cu}$  y el  $\text{N}$  cambian de número de oxidación en el proceso, se trata de una reacción redox, y se puede balancear por el método de medias reacciones que se estudió en la sección 20.2.

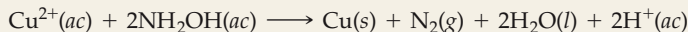
**Resolución:** Las medias reacciones incompletas y no balanceadas son



Balanceando estas ecuaciones como se describe en la sección 20.2 se obtiene



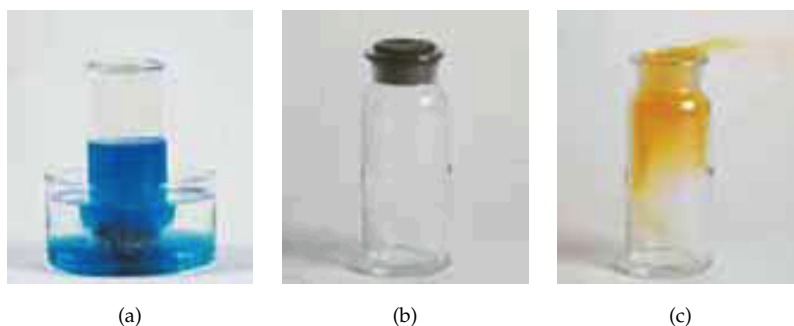
La suma de estas medias reacciones da la ecuación balanceada:



### EJERCICIO DE APLICACIÓN

(a) En las centrales termoeléctricas se usa la hidracina para impedir que el  $\text{O}_2$  del agua corra las piezas metálicas de las calderas de vapor. La hidracina reacciona con el  $\text{O}_2$  del agua para formar  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Escriba una ecuación balanceada de esta reacción. (b) La metilhidracina,  $\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3(l)$ , se usa en combinación con el oxidante tetróxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4(l)$ , como fuente de energía en los cohetes de dirección del transbordador espacial en órbita. La reacción de estas dos sustancias produce  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Escriba una ecuación balanceada de esta reacción.

**Respuestas:** (a)  $\text{N}_2\text{H}_4(ac) + \text{O}_2(ac) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ ; (b)  $5\text{N}_2\text{O}_4(l) + 4\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3(l) \longrightarrow 9\text{N}_2(g) + 4\text{CO}_2(g) + 12\text{H}_2\text{O}(g)$

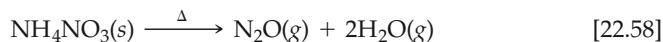


◀ **Figura 22.33** (a) El óxido nítrico (NO) se prepara haciendo reaccionar cobre con ácido nítrico 6 M. En esta fotografía se ha invertido un frasco que contiene HNO<sub>3</sub> 6 M sobre algunos trozos de cobre. El NO incoloro, que es poco soluble en agua, se recoge en el frasco. El color azul de la disolución se debe a la presencia de iones Cu<sup>2+</sup>. (b) NO gaseoso incoloro, recogido como se muestra a la izquierda. (c) Cuando se quita el tapón del frasco de NO, este compuesto reacciona con oxígeno del aire y forma NO<sub>2</sub>, de color pardo amarillento.

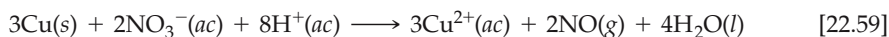
## Óxidos y oxiácidos de nitrógeno

El nitrógeno forma tres óxidos comunes: N<sub>2</sub>O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) y NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno). Asimismo, forma dos óxidos inestables que no analizaremos: N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (trióxido de dinitrógeno) y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentóxido de dinitrógeno).

El *óxido nitroso* (N<sub>2</sub>O) se conoce también como gas hilarante porque las personas se sienten un poco mareadas luego de inhalar una pequeña cantidad de él. Este gas incoloro fue la primera sustancia que se utilizó como anestésico general. Se emplea como propelente de gas comprimido en varios aerosoles y cremas, como, por ejemplo, en la crema batida. Se prepara en el laboratorio calentando con cuidado nitrato de amonio a aproximadamente 200°C.

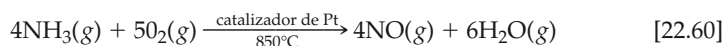


El *óxido nítrico* (NO) es también un gas incoloro, pero, a diferencia del N<sub>2</sub>O, es ligeramente tóxico. Se prepara en el laboratorio por reducción de ácido nítrico diluido, con cobre o hierro como agente reductor, como se muestra en la figura 22.33 ▲.

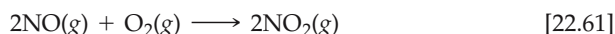


También se produce por reacción directa de N<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> a temperaturas elevadas. Esta reacción es una importante fuente de óxidos de nitrógeno contaminantes del aire. ∞ (Sección 18.4) Sin embargo, la combinación directa de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> no se utiliza para la producción comercial de NO porque el rendimiento es bajo; la constante de equilibrio  $K_{eq}$  a 2400 K es de sólo 0.05 (véase el recuadro de “La química en acción” de la sección 15.6).

La ruta comercial para obtener NO (y, por tanto, otros compuestos oxigenados de nitrógeno) es la oxidación catalítica de NH<sub>3</sub>.



La conversión catalítica de NH<sub>3</sub> en NO es el primer paso de un proceso en tres etapas que se conoce como **proceso Ostwald**, mediante el cual se convierte NH<sub>3</sub> en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) en escala comercial (Figura 22.34 ▶). El óxido nítrico reacciona fácilmente con O<sub>2</sub>, y forma NO<sub>2</sub> cuando se expone al aire (véase la figura 22.33).




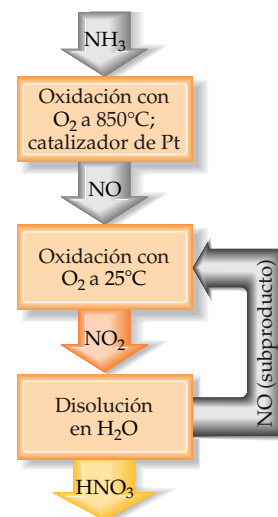
Al disolverse en agua, el NO<sub>2</sub> forma ácido nítrico.



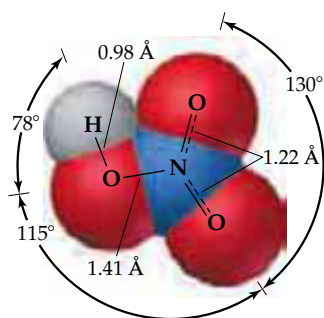
El nitrógeno se oxida y se reduce en esta reacción; es decir, se desproporciona. El producto de la reducción, NO, se convierte de nuevo en NO<sub>2</sub> por exposición al aire y se disuelve después en agua para preparar más HNO<sub>3</sub>.

Recientemente se ha descubierto que el NO es un importante neurotransmisor en el cuerpo humano: provoca el relajamiento de los músculos que revisten los vasos sanguíneos, lo cual permite un mayor paso de sangre.

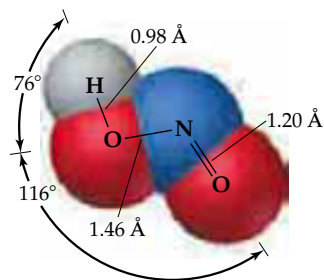
 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno  
(Nitrogen Dioxide and Dinitrogen Tetraoxide)



▲ **Figura 22.34** Proceso Ostwald para convertir NH<sub>3</sub> en HNO<sub>3</sub>.



Ácido nitroso



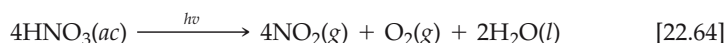
Ácido nítrico

▲ **Figura 22.35** Estructuras del ácido nítrico y del ácido nitroso.▲ **Figura 22.36** La disolución incolora de ácido nítrico (izquierda) adquiere un color amarillo luego de estar expuesta al sol (derecha).

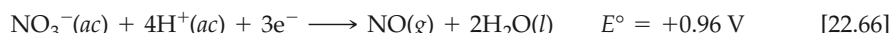
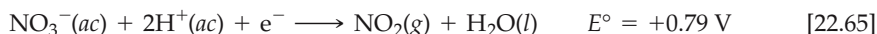
El dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es un gas amarillo pardo (Figura 22.33). Al igual que el  $\text{NO}$ , es un constituyente importante del *smog*.  $\infty$  (Sección 18.4) Es tóxico y tiene un olor asfixiante. Como se explicó en la introducción del capítulo 15, el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  existen en equilibrio (Figuras 15.1 y 15.2):



Los dos oxiácidos comunes del nitrógeno son el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y el ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) (Figura 22.35 ◀). El *ácido nítrico* es un líquido incoloro y corrosivo. Las disoluciones de ácido nítrico suelen adquirir un color ligeramente amarillo (Figura 22.36 ◀), como resultado de la formación de pequeñas cantidades de  $\text{NO}_2$  formadas por descomposición fotoquímica:

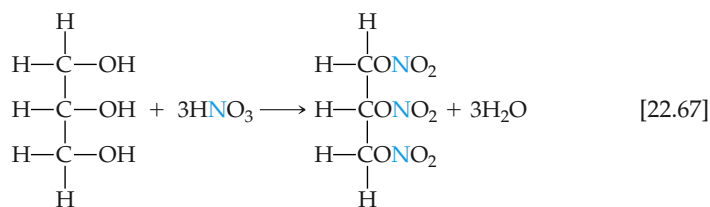


El ácido nítrico es un ácido fuerte y también un poderoso agente oxidante, como lo indican los potenciales estándar de reducción siguientes:

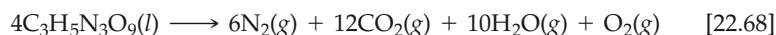


El ácido nítrico concentrado ataca y oxida casi todos los metales, excepto  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$  e  $\text{Ir}$ .

En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de  $8 \times 10^9$  kg (8 millones de toneladas) de ácido nítrico. Su uso principal corresponde a la manufactura de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para fertilizantes, que consume aproximadamente 80% de la producción. El  $\text{HNO}_3$  se usa también para preparar plásticos, medicamentos y explosivos. La reacción de ácido nítrico con glicerina para formar nitroglicerina se muestra en la ecuación 22.67.\*



Cuando la nitroglicerina estalla se lleva a cabo la reacción siguiente:



Todos los productos de esta reacción tienen enlaces muy fuertes. En consecuencia, la reacción es muy exotérmica. Además, se forma una cantidad enorme de productos gaseosos a partir del líquido. La formación súbita de estos gases, aunada a su expansión provocada por el calor generado por la reacción, produce la explosión. (Véase el recuadro de “La química en acción” de la sección 8.8.)

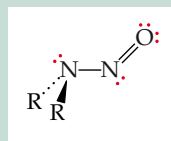
\* Entre los explosivos que se elaboran del ácido nítrico está la nitroglicerina, el trinitrotolueno (TNT) y la nitrocelulosa.



## Química y vida Nitritos en los alimentos

Las sales de nitrito se emplean como aditivo de alimentos en las carnes curadas como el tocino, las salchichas y el jamón. El ion nitrito desempeña dos funciones como aditivo. Primero, retarda la descomposición inhibiendo el crecimiento de bacterias, en especial de *Clostridium botulinum*, que produce el envenenamiento por alimentos potencialmente mortal conocido como *botulismo*. También conserva el apetitoso sabor y el color rojo de la carne. El debate acerca del uso continuado de nitritos en los productos de carne curada surge debido a que el  $\text{HNO}_2$  (que se forma cuando el  $\text{NO}_2^-$  reacciona con el ácido del estómago) reacciona con los aminoácidos y forma compuestos conocidos como *nitrosaminas* (Figura 22.37 ▶). Se piensa que estas reacciones se llevan a cabo en el conducto gastrointestinal y también a altas temperaturas, como las que se alcanzan al freír. Se ha demos-

trado que las nitrosaminas producen cáncer en animales de laboratorio, y esto ha motivado a la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés) a reducir los límites de concentraciones permisibles de  $\text{NO}_2^-$  en los alimentos. Los bioquímicos especializados en alimentos estudian formas de preservar los alimentos sin emplear nitritos



◀ **Figura 22.37** Estructura general de una nitrosamina. El símbolo R representa un grupo orgánico, como metilo ( $\text{CH}_3$ ) o etilo ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ). Las diferentes nitrosaminas tienen distintos grupos R.

El ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) (Figura 22.35) es considerablemente menos estable que el  $\text{HNO}_3$  y tiende a desproporcionarse en  $\text{NO}$  y  $\text{HNO}_3$ . Normalmente se prepara por la acción de un ácido fuerte, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sobre una disolución fría de una sal de nitrato, como  $\text{NaNO}_2$ . El ácido nitroso es un ácido débil ( $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$ ).

## 22.8 Los otros elementos del grupo 5A: P, As, Sb y Bi

El nitrógeno es el más importante de los elementos del grupo 5A. De los otros elementos de este grupo (fósforo, arsénico, antimonio y bismuto), el fósforo desempeña un papel central en varios aspectos de la bioquímica y de la química ambiental. En esta sección exploraremos la química de estos otros elementos del grupo 5A, haciendo hincapié en la química del fósforo.

### Características generales de los elementos del grupo 5A

Los elementos del grupo 5A poseen la configuración electrónica de capa externa  $ns^2np^3$ , donde  $n$  tiene valores que van de 2 a 6. La adición de tres electrones para alcanzar el estado de oxidación  $-3$  da por resultado una configuración de gas noble. Sin embargo, los compuestos iónicos con iones  $X^{3-}$  no son comunes, salvo las sales de los metales más activos, como el  $\text{Li}_3\text{N}$ . Es más común que el elemento del grupo 5A adquiera un octeto de electrones por formación de enlaces covalentes. El número de oxidación puede fluctuar de  $-3$  a  $+5$ , según la naturaleza y el número de los átomos a los que está enlazado el elemento del grupo 5A.

Debido a su menor electronegatividad, el fósforo se encuentra con más frecuencia que el nitrógeno en estados de oxidación positivos. Además, los compuestos en los que el fósforo tiene el estado de oxidación  $+5$  no son tan fuertemente oxidantes como los compuestos correspondientes de nitrógeno. A la inversa, los compuestos en los que el fósforo tiene un estado de oxidación  $-3$  son agentes reductores mucho más fuertes que los compuestos correspondientes de nitrógeno.

En la tabla 22.6 ▼ se presentan algunas de las propiedades importantes de los elementos del grupo 5A. El patrón general que surge de estos datos es similar al que hemos observado en otros grupos. El tamaño y el carácter metálico aumentan a medida que el número atómico se incrementa dentro del grupo.

La variación en cuanto a propiedades entre los elementos del grupo 5A es más notable que la que hemos visto en los grupos 6A y 7A. En un extremo, el nitrógeno existe como molécula diatómica gaseosa; su carácter es claramente no metálico. En el otro extremo, el bismuto es una sustancia blanca rojiza de aspecto metálico que tiene casi todas las características de un metal.

Los valores citados de las entalpías del enlace sencillo  $X-X$  no son muy confiables porque es difícil obtener estos datos a partir de experimentos termodinámicos. Sin embargo, la tendencia general es indudable: un valor pequeño del enlace sencillo  $N-N$ , un incremento en el fósforo, y después una declinación gradual hacia el arsénico y el antimonio. A partir de observaciones de los elementos en fase gaseosa,

5A
7 N
15 P
33 As
51 Sb
83 Bi

**TABLA 22.6** Propiedades de los elementos del grupo 5A

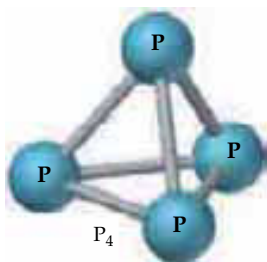
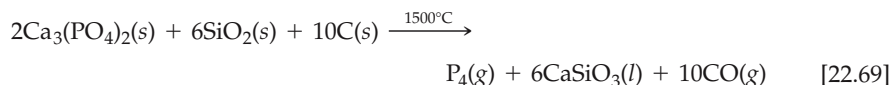
Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Radio atómico (Å)	0.75	1.10	1.21	1.41	1.55
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Afinidad electrónica (kJ/mol)	>0	-72	-78	-103	-91
Electronegatividad	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
Entalpía del enlace sencillo $X-X$ (kJ/mol)*	163	200	150	120	—
Entalpía del triple enlace $X\equiv X$ (kJ/mol)	941	490	380	295	192

\*Valores aproximados solamente.

es posible estimar las entalpías del enlace triple  $X\equiv X$  que se reseñan en la tabla 22.6. Aquí se observa una tendencia diferente de la del enlace sencillo  $X-X$ . El nitrógeno forma un triple enlace mucho más fuerte que los demás elementos, y hay una declinación constante de la entalpía del triple enlace en el sentido descendente del grupo. Estos datos nos ayudan a apreciar por qué, de todos los elementos del grupo 6A, sólo el nitrógeno existe como molécula diatómica en su estado estable a 25°C. Todos los demás elementos existen en formas estructurales con enlaces sencillos entre los átomos.

### Presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del fósforo.

El fósforo se encuentra en la naturaleza principalmente como minerales de fosfatos. La fuente principal de fósforo es la roca fosfórica, que contiene fosfato principalmente en forma de  $Ca_3(PO_4)_2$ . El elemento se produce en escala comercial por reducción de fosfato de calcio con carbono en presencia de  $SiO_2$ :



▲ **Figura 22.38** Estructura tetraédrica de la molécula  $P_4$  del fósforo blanco.

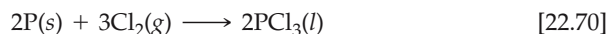
El fósforo que así se produce es el alótropo conocido como fósforo blanco. Esta forma se destila de la mezcla conforme la reacción se lleva a cabo.

El fósforo blanco consiste en tetraedros de  $P_4$  (Figura 22.38 ◀). Los ángulos de enlace de  $60^\circ$  del  $P_4$  son inusualmente pequeños para una molécula, por lo cual hay mucha tensión en los enlaces; esto es congruente con la gran reactividad del fósforo blanco. Este alótropo se inflama espontáneamente si se expone al aire. Es un sólido céreo blanco que funde a  $44.2^\circ C$  y hierve a  $280^\circ C$ . Cuando se calienta en ausencia de aire alrededor de  $400^\circ C$ , se transforma en un alótropo más estable que se conoce como fósforo rojo. Esta forma no se inflama en contacto con el aire, y además es mucho menos tóxico que la forma blanca. En la figura 22.39 ◀ se muestran ambos alótropos. Denotaremos el fósforo elemental simplemente como  $P(s)$ .

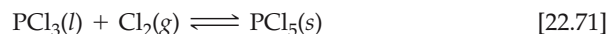
### Halógenos de fósforo

El fósforo forma una extensa variedad de compuestos con los halógenos, los más importantes de los cuales son los trihalógenos y los pentahalógenos. En términos comerciales, el tricloruro de fósforo ( $PCl_3$ ) es el más importante de estos compuestos, y se emplea para preparar una gran variedad de productos que incluyen jabones, detergentes, plásticos e insecticidas.

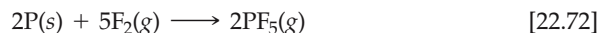
Los cloruros, bromuros y yoduros de fósforo se preparan por oxidación directa de fósforo elemental con el halógeno elemental. Por ejemplo, el  $PCl_3$ , que es líquido a temperatura ambiente, se prepara haciendo pasar una corriente de cloro gaseoso seco sobre fósforo blanco o rojo.



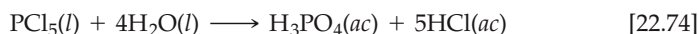
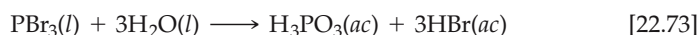
Si está presente un exceso de cloro, se establece un equilibrio entre el  $PCl_3$  y el  $PCl_5$ .



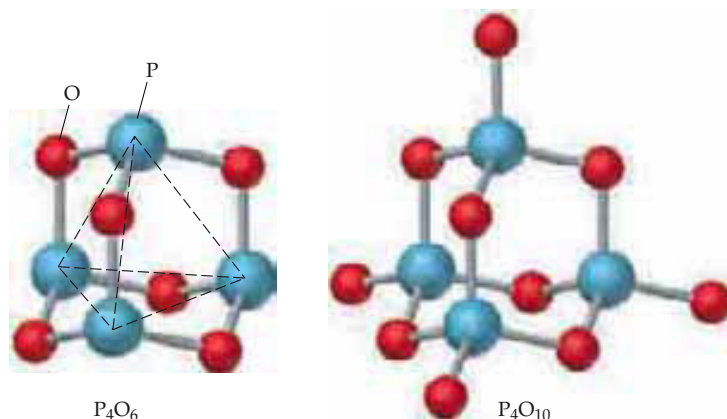
Por ser el  $F_2$  un oxidante tan fuerte, la reacción directa de fósforo con  $F_2$  produce ordinariamente  $PF_5$ , donde el fósforo se halla en su estado de oxidación más positivo.



Los halógenos de fósforo se hidrolizan en contacto con agua. Las reacciones se llevan a cabo con facilidad, y casi todos los halógenos de fósforo despiden vapores en el aire como resultado de su reacción con el vapor de agua. En presencia de un exceso de agua, los productos son el oxiácido de fósforo y el halógeno de hidrógeno correspondientes.



▲ **Figura 22.39** Los alótropos blanco y rojo del fósforo. El fósforo blanco es muy reactivo y se guarda normalmente bajo agua para protegerlo del oxígeno. El fósforo rojo es mucho menos reactivo que el fósforo blanco, y no es necesario guardarlo bajo agua.



◀ **Figura 22.40** Estructura del  $P_4O_6$  y del  $P_4O_{10}$ .

## Oxocompuestos de fósforo

Probablemente los compuestos más importantes del fósforo son aquellos en los que el elemento está combinado de algún modo con oxígeno. El óxido de fósforo(III) ( $P_4O_6$ ) se obtiene permitiendo que el fósforo blanco se oxide en presencia de una cantidad limitada de oxígeno. Cuando la oxidación se lleva a cabo en un exceso de oxígeno, se forma óxido de fósforo(V) ( $P_4O_{10}$ ). Este compuesto también se forma fácilmente por oxidación de  $P_4O_6$ . Estos dos óxidos representan los dos estados de oxidación más comunes del fósforo: +3 y +5. En la figura 22.40 ▲ se muestra la relación estructural entre el  $P_4O_6$  y el  $P_4O_{10}$ . Adviértase la semejanza de estas moléculas con la molécula de  $P_4$  (Figura 22.38); las tres sustancias tienen un centro de  $P_4$ .

### EJERCICIO TIPO 22.9

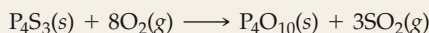
Las sustancias químicas reactivas de la punta de un fósforo de los que se encienden frotándolos en cualquier superficie son por lo regular  $P_4S_3$  y un agente oxidante como  $KClO_3$ . Cuando se frota el fósforo sobre una superficie áspera, el calor generado por la fricción enciende el  $P_4S_3$ , y el agente oxidante provoca una combustión rápida. Los productos de la combustión de  $P_4S_3$  son  $P_4O_{10}$  y  $SO_2$ . Calcule el cambio de entalpía estándar de la combustión de  $P_4S_3$  en aire, dadas las entalpías estándar de formación siguientes:  $P_4S_3$  ( $-154.4$  kJ/mol);  $P_4O_{10}$  ( $-2940$  kJ/mol);  $SO_2$  ( $-296.9$  kJ/mol).

#### Solución

**Análisis:** Se dan los reactivos ( $P_4S_3$  y  $O_2$  del aire) y los productos ( $P_4O_{10}$  y  $SO_2$ ) de una reacción, junto con sus entalpías estándar de formación, y se pide calcular el cambio de entalpía estándar de la reacción.

**Estrategia:** Lo primero que se necesita es una ecuación química balanceada de la reacción. El cambio de entalpía de la reacción es entonces igual a las entalpías de formación de los productos menos las de los reactivos (Ecuación 5.28, Sección 5.7). También conviene recordar que la entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su estado estándar es cero. Por tanto,  $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$ .

**Resolución:** La ecuación química de la combustión es



Por tanto, podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(P_4O_{10}) + 3\Delta H_f^\circ(SO_2) - \Delta H_f^\circ(P_4S_3) - 8\Delta H_f^\circ(O_2) \\ &= -2940 \text{ kJ} + 3(-296.9) \text{ kJ} - (-154.4 \text{ kJ}) - 8(0) \\ &= -3676 \text{ kJ} \end{aligned}$$

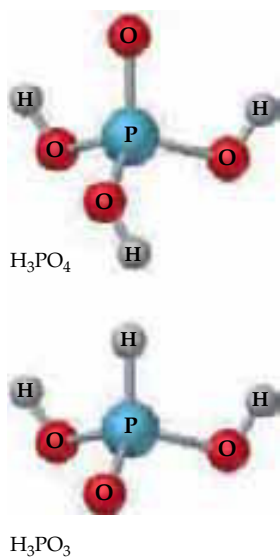
**Comentario:** La reacción es fuertemente exotérmica. Es pues evidente por qué se usa  $P_4S_3$  en las puntas de los fósforos.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

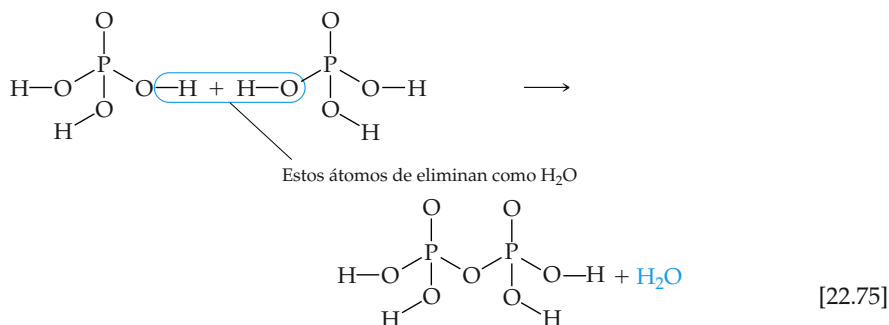
Escriba la ecuación balanceada de la reacción de  $P_4O_{10}$  con agua, y calcule el  $\Delta H^\circ$  de esta reacción con base en datos del apéndice C.

**Respuesta:**  $P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$ ;  $-498.0$  kJ





▲ **Figura 22.41** Estructura del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y del  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

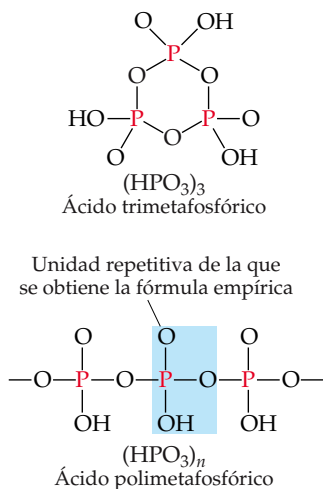


La condensación adicional produce fosfatos cuya fórmula empírica es  $\text{HPO}_3$ .

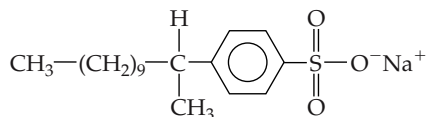


En la figura 22.42 ◀ se muestran dos fosfatos con esta fórmula empírica, uno cíclico y el otro polimérico. Los tres ácidos  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  y  $(\text{HPO}_3)_n$  contienen fósforo en el estado de oxidación +5, y por tanto, todos ellos se llaman ácidos fosfóricos. Se usan los prefijos *orto-*, *piro-* y *meta-* para diferenciarlos:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es el ácido ortofosfórico,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , el ácido pirofosfórico, y  $(\text{HPO}_3)_n$ , el ácido metafosfórico.

Los usos más importantes del ácido fosfórico y sus sales se dan en los detergentes y fertilizantes. Los fosfatos de los detergentes suelen encontrarse en forma de tripilfosfato de sodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ). Una formulación representativa de un detergente contiene 47% de fosfato, 16% de blanqueadores, perfumes y abrasivos y 37% de tensoactivo de alquilsulfonato lineal (LAS, por sus siglas en inglés), el cual se muestra en seguida:



▲ **Figura 22.42** Estructura del ácido trimetafosfórico y del ácido polimetafosfórico.



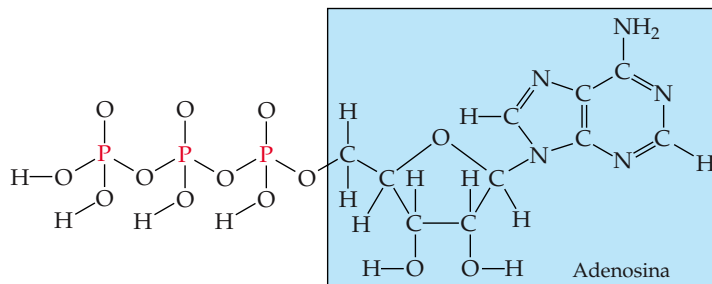
(Hemos usado la notación del anillo bencénico como se describe en la sección 8.6.) Los iones fosfato forman enlaces con los iones metálicos que contribuyen a la dureza del agua. Esto impide que los iones metálicos interfieran en la acción del tensoactivo. Los fosfatos mantienen asimismo el pH arriba de 7 y, con ello, evitan que las moléculas de tensoactivo se protonen (ganen un ion  $\text{H}^+$ ).

Casi toda la roca fosfórica que se extrae de yacimientos se transforma en fertilizantes. El  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  de la roca fosfórica es insoluble ( $K_{ps} = 2.0 \times 10^{-29}$ ), y se convierte en una forma soluble para su uso en fertilizante tratando la roca fosfórica con ácido sulfúrico o fosfórico.

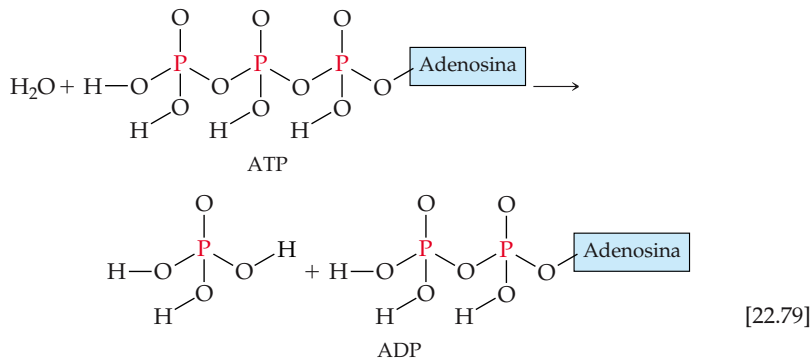


La mezcla que se forma cuando se trata la roca fosfórica molida con ácido sulfúrico y se pulveriza se conoce como superfosfato. El  $\text{CaSO}_4$  formado en este proceso sirve de poco en el suelo salvo cuando hay deficiencias de calcio o azufre. Este material también diluye el fósforo, que es el nutrimento o nutriente de interés. Si la roca fosfórica se trata con ácido fosfórico, el producto no contiene  $\text{CaSO}_4$  y tiene un porcentaje mayor de fósforo. Este producto se conoce como superfosfato triple. Aunque la solubilidad del  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  le permite ser asimilado por las plantas, también es posible que el agua lo arrastre del suelo hacia los cuerpos acuáticos, y de este modo contribuye a la contaminación del agua.  $\infty$  (Sección 18.6)

Los compuestos de fósforo son importantes en los sistemas biológicos. El elemento está presente en los grupos fosfato del RNA y del DNA, las moléculas encargadas de regular la biosíntesis de proteínas y transmitir la información genética.  $\infty$  (Sección 25.11) También se encuentra en el trifosfato de adenosina (ATP), que almacena energía dentro de las células biológicas.



El enlace  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  del grupo fosfato terminal se rompe por hidrólisis con agua y se forma difosfato de adenosina (ADP). Esta reacción libera 33 kJ de energía.



Esta energía se utiliza para realizar el trabajo mecánico en la contracción muscular y en muchas otras reacciones bioquímicas (Figura 19.19).



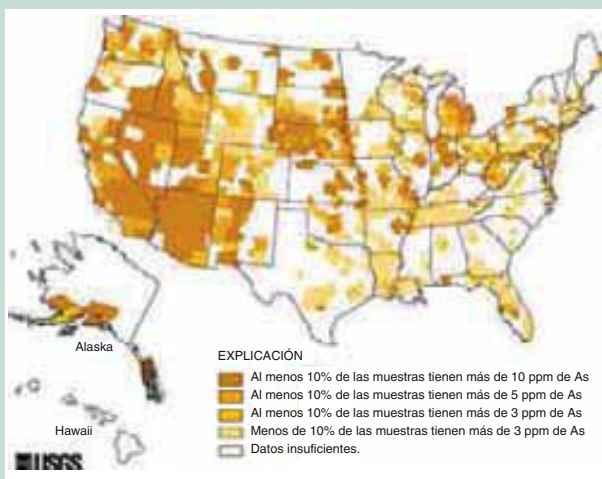
## Química y vida Arsénico en el agua potable

En 2001 la Oficina de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) emitió una regla que reduce la norma de arsénico en los abastos públicos de agua de 50,000 ppm (equivalentes a 50  $\mu\text{g/L}$ ) a 10,000 ppm y que entrará en vigor en 2006. Casi todas las regiones de Estados Unidos tienden a tener niveles de arsénico de bajos a moderados (2000 a 10,000 ppb) en las aguas freáticas (Figura 22.43 ►). La región occidental tiende a tener niveles más altos, provenientes principalmente de fuentes geológicas naturales de la zona.

En el agua las formas más comunes de arsénico son el ion arseniato y sus hidrogenaniones protonados ( $\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), y el ion arsenito y sus formas protonadas ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ). En conjunto, se hace referencia a estas especies, de acuerdo con el número de oxidación del arsénico, como arsénico(V) y arsénico(III), respectivamente. El arsénico(V) es el más frecuente en las aguas de superficie ricas en oxígeno (aeróbicas), en tanto que el arsénico(III) tiene más probabilidad de estar presente en aguas freáticas pobres en oxígeno (anaeróbicas). En el intervalo de pH de 4 a 10, el arsénico(V) está presente principalmente como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , y el arsénico(III), como el ácido neutro,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

Una de las dificultades que se tienen para establecer los efectos sobre la salud del arsénico del agua potable es la diferente química del arsénico(V) y el arsénico(III), así como las distintas concentraciones que se requieren para que haya respuesta fisiológica en las diferentes personas. Sin embargo, los estudios estadísticos que correlacionan los niveles de arsénico con la incidencia de enfermedades indican un riesgo de cáncer pulmonar y de la vejiga, incluso con niveles bajos de arsénico. Un informe de 2001 del Consejo Nacional de Investigación sugiere, por ejemplo, que las personas que consumen agua con 3000 ppb de arsénico diariamente corren un riesgo de alrededor de 1 en 1000 de contraer estas formas de cáncer durante su vida. Con 10,000 ppb, el riesgo es de aproximadamente 3 en 1000.

Las tecnologías actuales para eliminar el arsénico funcionan con más eficacia cuando se trata el elemento en la forma de arsénico(V), por lo cual las estrategias de tratamiento de agua requieren una preoxidación del agua potable. Una vez en forma de arsénico(V), se dispone



▲ **Figura 22.43** Los condados (municipios) en los que al menos 10% de las muestras de agua freática tienen más de 10 ppm de As se indican mediante el color más intenso de la escala. A medida que el color de la escala se torna más claro, la escala pasa de 10 ppm, a 5 ppm, 3 ppm y finalmente a los casos donde menos de 10% de las muestras tienen más de 3 ppm. Las áreas blancas corresponden a las regiones de las que se tienen datos insuficientes.

de varias estrategias de eliminación posibles. Por ejemplo, se puede agregar  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  para precipitar  $\text{FeAsO}_4$ , que después se elimina por filtración. Las pequeñas compañías proveedoras de agua de regiones donde el arsénico se encuentra presente de modo natural en las aguas freáticas temen que los costos de reducir el arsénico incluso al nivel de 10,000 ppb las deje fuera del negocio, con lo cual los hogares dependerían totalmente de agua de pozos no tratada.

## 22.9 Carbono

El carbono constituye tan sólo 0.027% de la corteza terrestre, de modo que no es un elemento abundante. Aunque algo de carbono se encuentra en forma elemental como grafito y diamante, la mayor parte se halla combinado. Más de la mitad está en compuestos de carbono, como  $\text{CaCO}_3$ . También hay carbono en la hulla, el petróleo y el gas natural. La importancia de este elemento estriba en gran parte de su presencia en todos los organismos vivos: la vida tal como la conocemos se basa en compuestos de carbono. En esta sección daremos un vistazo breve al carbono y a sus compuestos inorgánicos más comunes, y estudiaremos la química orgánica en el capítulo 25.

### Formas elementales de carbono

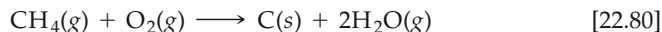
El carbono existe en tres formas cristalinas: grafito, diamante y fulerenos. ∞ (Sección 11.8) El *grafito* es un sólido blando, negro y resbaladizo que tiene lustre metálico y conduce la electricidad. Consiste en láminas paralelas de átomos de carbono; las láminas se mantienen unidas en virtud de fuerzas de London [Figura 11.41(b)].

El *diamante* es un sólido duro y transparente en el que los átomos de carbono forman una red covalente [Figura 11.41(a)]. El diamante es más denso que el grafito ( $d = 2.25 \text{ g/cm}^3$  en el caso del grafito;  $d = 3.51 \text{ g/cm}^3$  en el del diamante). A presiones

y temperaturas muy altas (del orden de 100,000 atm a 3000°C) el grafito se transforma en diamante (Figura 22.44 ▶). Cada año se sintetizan alrededor de  $3 \times 10^4$  kg de diamantes de grado industrial, que se utilizan principalmente en herramientas de corte, molienda y pulimentado.

Los fulerenos son formas moleculares de carbono que se descubrieron a mediados de la década de 1980 (véase “Una perspectiva más detallada” en la sección 11.8). Los fulerenos consisten en moléculas individuales como  $C_{60}$  y  $C_{70}$ . Las moléculas de  $C_{60}$  parecen balones de fútbol (Figura 11.43). Numerosos grupos de investigación exploran actualmente las propiedades químicas de estas sustancias.

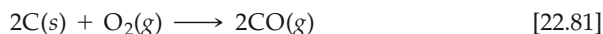
El carbono existe además en tres formas microcristalinas o amorfas comunes de grafito. Se forma **negro de humo** cuando se calientan hidrocarburos, como el metano, en presencia de una cantidad muy limitada de oxígeno.



Se usa como pigmento en tintas negras; también se utiliza en grandes cantidades para fabricar neumáticos de automóvil. Se forma **carbón vegetal** cuando se calienta madera fuertemente en ausencia de aire. El carbón vegetal tiene una estructura muy abierta, lo que le confiere una enorme área total por unidad de masa. El carbón activado, que es una forma pulverizada cuya superficie se limpia por calentamiento con vapor de agua, se usa extensamente para adsorber moléculas. Se utiliza en filtros para eliminar olores desagradables del aire e impurezas coloridas o de mal sabor del agua. El **coque** es una forma impura de carbono que se forma cuando se calienta hulla fuertemente en ausencia de aire. Tiene un uso muy extendido como agente reductor en procesos metalúrgicos. ∞ (Sección 23.2)

## Óxidos de carbono

El carbono forma dos óxidos principales: monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Se forma *monóxido de carbono* cuando se quema carbono o hidrocarburos en presencia de una cantidad limitada de oxígeno.



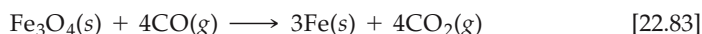
Es un gas incoloro, inodoro e insípido (p. f. =  $-199^\circ\text{C}$ ; p. eb. =  $-192^\circ\text{C}$ ). Es tóxico porque se enlaza a la hemoglobina y de este modo dificulta el transporte de oxígeno. ∞ (Sección 18.4) El envenenamiento de bajo nivel provoca dolor de cabeza y somnolencia; el de alto nivel puede producir la muerte. Los motores de automóvil producen monóxido de carbono, el cual es un importante contaminante del aire.

El monóxido de carbono es poco usual en cuanto a que tiene un par solitario de electrones en el carbono:  $:\text{C}\equiv\text{O}:$ . Es además isoelectrónico con el  $\text{N}_2$ , de modo que cabría pensar que sería igualmente poco reactivo. Más aún, ambas sustancias tienen energías de enlace grandes (1072 kJ/mol el  $\text{C}\equiv\text{O}$  y 941 kJ/mol el  $\text{N}\equiv\text{N}$ ). Sin embargo, debido a la menor carga nuclear del carbono (en comparación con el N o el O), el par solitario del carbono no es retenido tan fuertemente como el del N o del O. En consecuencia, el CO es mejor como donador de pares de electrones (base de Lewis) que el  $\text{N}_2$ , y forma una extensa variedad de compuestos covalentes, conocidos como carbonilos metálicos, con los metales de transición. El  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , por ejemplo, es un compuesto tóxico y volátil que se forma con sólo calentar níquel metálico en presencia de CO. La formación de carbonilos metálicos es la primera etapa de la catálisis por metales de transición con diversas reacciones del CO.

El monóxido de carbono tiene varios usos comerciales. Dado que arde con facilidad y forma  $\text{CO}_2$ , se emplea como combustible.



Es además un importante agente reductor que se utiliza ampliamente en procesos metalúrgicos para reducir óxidos metálicos, como los óxidos de hierro en los altos hornos.



Esta reacción se estudia con más detenimiento en la sección 23.2. El monóxido de carbono se emplea además en la preparación de varios compuestos orgánicos. En la sección 22.2 vimos que se combina catalíticamente con  $\text{H}_2$  para elaborar metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Ecuación 22.14).



▲ **Figura 22.44** Grafito y un diamante sintético preparado a partir de grafito. Casi todos los diamantes sintéticos carecen del tamaño, color y transparencia de los diamantes naturales y, por tanto, no se usan en joyería.



## La química en acción Fibras de carbono y materiales compuestos

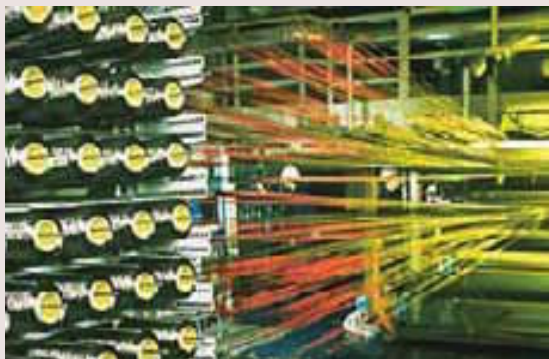
Las propiedades del grafito son anisotrópicas; es decir, difieren en distintas direcciones en todo el sólido. A lo largo de los planos de carbono, el grafito posee gran resistencia debido al número y a la fortaleza de los enlaces de carbono en esta dirección. Sin embargo, los enlaces entre los planos son relativamente débiles, y esto debilita al grafito en esa dirección.

Se pueden preparar fibras de grafito en las que los planos de carbono están alineados paralelamente al eje de la fibra en diversos grados. Estas fibras son además ligeras (densidad de alrededor de  $2 \text{ g/cm}^3$ ) y muy poco reactivas químicamente. Las fibras orientadas se preparan pirolizando (descomponiendo por la acción del calor) primero lentamente fibras orgánicas a temperaturas de  $150^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ . En seguida, estas fibras se calientan hasta alrededor de  $2500^\circ\text{C}$  para grafitizarlas (convertir el carbono amorfo en grafito). El estiramiento de la fibra durante la pirólisis contribuye a orientar los planos de grafito paralelamente al eje de la fibra. Se forman más fibras de carbono amorfo por pirólisis de fibras orgánicas a temperaturas más bajas ( $1200^\circ\text{C}$  a  $1400^\circ\text{C}$ ). Estos materiales amorfos, comúnmente llamados *fibras de carbono*, constituyen el tipo de uso más frecuente en los materiales comerciales.

Está muy extendido el uso de materiales compuestos (“composites”) que aprovechan la resistencia, estabilidad y baja densidad de las fibras de carbono. Estos materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales, los cuales están presentes en fases se-

paradas y han sido combinados formando estructuras que aprovechan ciertas propiedades deseables de cada componente. En los materiales compuestos de carbono las fibras de grafito suelen tejerse para formar una tela que después se integra en una matriz que aglutina las fibras para crear una estructura sólida. Las fibras transmiten cargas uniformes por toda la matriz. De este modo, el material compuesto terminado resulta ser más resistente que cualquiera de sus componentes.

Los sistemas epóxicos son matrices útiles debido a su excelente adherencia. Se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones, las cuales incluyen equipo deportivo de grafito de alto rendimiento como raquetas de tenis, palos de golf y, en tiempos más recientes, armazones de bicicleta (Figura 22.45 ▼). Los sistemas epóxicos sólo se pueden usar si la temperatura permanece por debajo de  $150^\circ\text{C}$ . Para muchas aplicaciones aeroespaciales, donde los materiales compuestos de carbono encuentran extensa aplicación, se requieren resinas más resistentes al calor.



▲ **Figura 22.45** Los materiales compuestos (“composites”) de carbón se usan extensamente en aplicaciones aeroespaciales y automovilísticas, así como en artículos deportivos. Esta bicicleta de alto rendimiento (¡y alto precio!) para campo traviesa tiene un armazón de material compuesto de fibra de carbono que la hace muy ligera y ayuda a absorber los golpes.

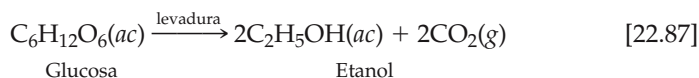
Se produce *dióxido de carbono* cuando se queman sustancias que contienen carbono en un exceso de oxígeno.



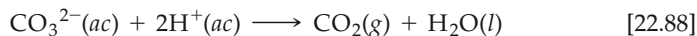
También se produce al calentar diversos carbonatos.



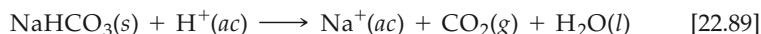
Se obtienen grandes cantidades como producto secundario de la fermentación de azúcar durante la producción de etanol.



En el laboratorio, el  $\text{CO}_2$  se produce normalmente por la acción de ácidos sobre carbonatos, como se muestra en la figura 22.46 ▶:



El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. Es un componente secundario de la atmósfera terrestre pero un importante contribuyente al llamado efecto de invernadero. ∞ (Sección 18.4) Aunque no es tóxico, las concentraciones altas aumentan la frecuencia de la respiración y pueden provocar asfixia. Se licua fácilmente por compresión. Cuando se enfría a presión atmosférica, sin embargo, se condensa como sólido en vez de líquido. El sólido sublima a la presión atmosférica a  $-78^\circ\text{C}$ . Esta propiedad confiere valor al  $\text{CO}_2$  sólido como un refrigerante que siempre está libre de la forma líquida. El  $\text{CO}_2$  sólido se conoce como *hielo seco*. Alrededor de la mitad del  $\text{CO}_2$  que se consume anualmente se usa con fines de refrigeración. El otro uso importante se da en la producción de bebidas carbonatadas. También se utilizan grandes cantidades en la fabricación de *sosa para lavandería* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y *bicarbonato para hornear* ( $\text{NaHCO}_3$ ). Este último compuesto se llama así porque sufre la reacción siguiente durante el horneado:



El  $\text{H}^+(ac)$  proviene de vinagre, leche agria o de la hidrólisis de ciertas sales. Las burbujas de  $\text{CO}_2$  que se forman quedan atrapadas en la masa y la hacen subir. La sosa para lavandería precipita los iones metálicos que interfieren la acción limpiadora del jabón.

### Ácido carbónico y carbonatos

El dióxido de carbono es moderadamente soluble en  $\text{H}_2\text{O}$  a la presión atmosférica. Las soluciones resultantes tienen una acidez moderada debido a la formación de ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).



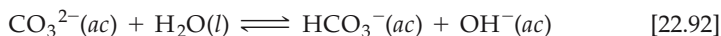
El ácido carbónico es un ácido diprótico débil. Su carácter ácido imparte a las bebidas carbonatadas un sabor picante y levemente ácido.

Aunque el ácido carbónico no se puede aislar como compuesto puro, se obtienen hidrogenocarbonatos (bicarbonatos) y carbonatos neutralizando soluciones de ácido carbónico. Su neutralización parcial produce  $\text{HCO}_3^-$ , y su neutralización total,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

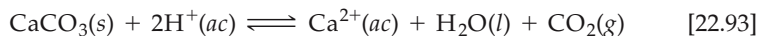
El ion  $\text{HCO}_3^-$  es más fuerte como base que como ácido ( $K_b = 2.3 \times 10^{-8}$ ;  $K_a = 5.6 \times 10^{-11}$ ). En consecuencia, las soluciones acuosas de  $\text{HCO}_3^-$  son débilmente alcalinas.



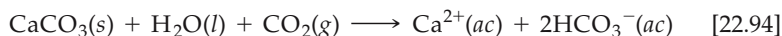
El ion carbonato es mucho más fuertemente básico ( $K_b = 1.8 \times 10^{-4}$ ).



Los minerales que contienen el ion carbonato son muy abundantes. Los principales carbonatos minerales son la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), la magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), la dolomita [ $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ] y la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ). La calcita es el principal mineral de la roca caliza, de la cual hay grandes depósitos en muchas partes del mundo. Es además el componente principal del mármol, el yeso, las perlas, los arrecifes de coral y las conchas de animales marinos como las almejas y las ostras. Aunque el  $\text{CaCO}_3$  es poco soluble en agua, se disuelve con facilidad en soluciones ácidas con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ .



Puesto que el agua que contiene  $\text{CO}_2$  es levemente ácida (Ecuación 22.90), el  $\text{CaCO}_3$  se disuelve poco a poco en este medio:



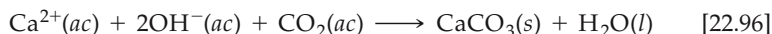
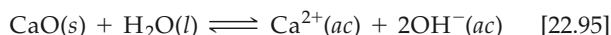
▲ **Figura 22.46** El  $\text{CaCO}_3$  sólido reacciona con una disolución de ácido clorhídrico con desprendimiento de  $\text{CO}_2$  gaseoso, que aquí se observa en forma de burbujas en el vaso.

► **Figura 22.47** Cavernas de Carlsbad, Nuevo México.



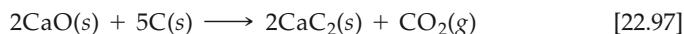
Esta reacción se lleva a cabo cuando las aguas de superficie entran al subsuelo a través de depósitos de piedra caliza. Éste es el modo principal como el  $\text{Ca}^{2+}$  entra en las aguas freáticas y produce “agua dura”. ∞ (Sección 18.6) Si el depósito de piedra caliza está a una profundidad suficiente, la disolución de la piedra caliza produce una caverna. Dos cavernas de piedra caliza muy conocidas son la Caverna del Mamut en Kentucky y las Cavernas de Carlsbad en Nuevo México (Figura 22.47 ▲).

Una de las reacciones más importantes del  $\text{CaCO}_3$  es su descomposición en  $\text{Ca}$  y  $\text{CO}_2$  a temperaturas elevadas, ya indicada en la ecuación 22.86. En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de  $2.0 \times 10^{10}$  kg (20 millones de toneladas) de óxido de calcio, conocido como cal viva, o simplemente cal. En virtud de que el óxido de calcio reacciona con agua para formar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , es una base comercial importante. También tiene importancia en la fabricación de mortero, que es una mezcla de arena, agua y  $\text{CaO}$  que se utiliza en la construcción para pegar ladrillos, bloques y rocas. El óxido de calcio reacciona con agua y  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{CaCO}_3$ , que aglutina la arena del mortero.

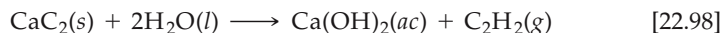


### Carburos

Los compuestos binarios de carbono con metales, metaloides y ciertos no metales se llaman **carburos**. Los hay de tres tipos: iónicos, intersticiales y covalentes. Los metales más activos forman carburos iónicos. Los carburos iónicos más comunes contienen el ion *acetiluro* ( $\text{C}_2^{2-}$ ). Este ion es isoelectrónico con el  $\text{N}_2$ , y su estructura de Lewis,  $[:\text{C} \equiv \text{C}:]^{2-}$ , tiene un triple enlace carbono-carbono. El carburo iónico más importante es el carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ), que se produce por reducción de  $\text{CaO}$  con carbono a temperatura elevada:



El ion carburo es una base muy fuerte que forma acetileno ( $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ ) al combinarse con agua en reacciones como la siguiente:



El carburo de calcio es, por consiguiente, una fuente sólida conveniente de acetileno, que se utiliza en soldadura (Figura 22.17).

Muchos metales de transición forman carburos intersticiales. Los átomos de carbono ocupan los espacios abiertos (intersticios) entre los átomos de metal, de modo análogo a los hidruros intersticiales. ∞ (Sección 22.2) Por ejemplo, el carburo de tungsteno es muy duro y resistente a la temperatura, y por esta razón se utiliza para fabricar herramientas de corte.

El boro y el silicio forman carburos covalentes. El carburo de silicio (SiC), conocido como *carborundum*, se usa como abrasivo y en herramientas de corte. Casi tan duro como el diamante, el SiC tiene una estructura parecida a la de éste, con átomos de Si y C alternados.

### Otros compuestos inorgánicos de carbono

El cianuro de hidrógeno, HCN (Figura 22.48 ►), es un gas extremadamente tóxico con olor de almendras amargas. Se produce por la reacción de una sal de cianuro, como el NaCN, con un ácido [véase el EJERCICIO TIPO 22.2(c)].

Las soluciones acuosas de HCN se conocen como ácido cianhídrico. La neutralización con una base, como NaOH, produce sales de cianuro, como NaCN. Los cianuros encuentran aplicación en la manufactura de varios plásticos muy conocidos, entre ellos el nylon y el Orlón<sup>MR</sup>. El ion  $\text{CN}^-$  forma complejos muy estables con casi todos los metales de transición.  $\infty$  (Sección 17.5) La acción tóxica del  $\text{CN}^-$  se debe a que se combina con el hierro(III) de la citocromo oxidasa, una enzima clave que interviene en la respiración.

El disulfuro de carbono,  $\text{CS}_2$  (Figura 22.48), es un importante disolvente industrial de ceras, grasas, celulosas y otras sustancias no polares. Es un líquido incoloro y volátil (p. eb.  $46.3^\circ\text{C}$ ). El vapor es muy tóxico y sumamente inflamable. El compuesto se forma por reacción directa de carbono y azufre a temperatura elevada.



► **Figura 22.48** Estructura del cianuro de hidrógeno y del disulfuro de carbono.

## 22.10 Los otros elementos del grupo 4A: Si, Ge, Sn y Pb

Los otros elementos del grupo 4A, además del carbono, son silicio, germanio, estaño y plomo. La tendencia general de carácter no metálico a metálico a medida que se desciende por una familia es notablemente evidente en el grupo 4A. El carbono es un no metal; el silicio y el germanio son metaloides; el estaño y el plomo son metales. En esta sección examinaremos algunas características generales del grupo 4A y luego estudiaremos con más detalle el silicio.

### Características generales de los elementos del grupo 4A

En la tabla 22.7 ▼ se muestran algunas propiedades de los elementos del grupo 4A. Estos elementos poseen la configuración electrónica de capa externa  $ns^2np^2$ . En general, la electronegatividad de los elementos es pequeña; los carburos que contienen formalmente iones  $\text{C}^{4-}$  se observan sólo en el caso de unos pocos compuestos de carbono con metales muy activos. La formación de iones  $4+$  por la pérdida de electrón no se observa en ninguno de estos elementos; las energías de ionización son demasiado altas. En cambio, el estado de oxidación  $+2$  se presenta en el germanio, el estaño y el plomo, y es el principal estado de oxidación de este último elemento. La inmensa mayoría de los compuestos de los elementos del grupo 4A tienen enlaces covalentes. El carbono forma cuatro enlaces como máximo. Los otros miembros de la familia alcanzan números de coordinación mayores por expansión de la capa de valencia.

Se muestra una tabla periódica con el grupo 4A resaltado en un color azul claro. Los elementos del grupo 4A son: Carbono (6), Silicio (14), Germanio (32), Estaño (50) y Plomo (82).

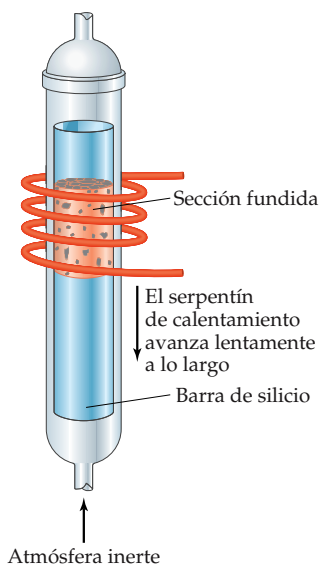
**TABLA 22.7** Algunas propiedades de los elementos del grupo 4A

Propiedad	C	Si	Ge	Sn	Pb
Radio atómico (Å)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.46
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegatividad	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Entalpía del enlace sencillo X—X (kJ/mol)	348	226	188	151	—





▲ **Figura 22.49** Silicio elemental. Para elaborar dispositivos electrónicos, el silicio en polvo se funde, se estira para formar un solo cristal (arriba) y se purifica mediante refinación por zonas. Se cortan del cristal obleas de silicio (abajo), las cuales se tratan posteriormente por medio de una serie de elegantes técnicas para producir diversos dispositivos electrónicos.



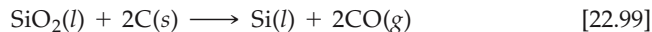
▲ **Figura 22.50** Aparato de refinación por zonas.

El carbono difiere de los otros elementos del grupo 4A en su acentuada capacidad para formar enlaces múltiples consigo mismo y con otros no metales, en especial con N, O y S. Ya se ha considerado antes el origen de este comportamiento. ∞ (Sección 22.1)

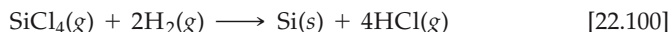
La tabla 22.7 muestra que la fortaleza de un enlace entre dos átomos de un elemento dado disminuye al descender por el grupo 4A. Los enlaces carbono-carbono son muy fuertes. El carbono, por tanto, tiene una notable capacidad para formar compuestos en los que los átomos de carbono están enlazados unos con otros en extensas cadenas y anillos, hecho que explica el gran número de compuestos orgánicos existentes. Otros elementos, en especial los más próximos al carbono en la tabla periódica, también forman cadenas y anillos, pero estos enlaces son mucho menos importantes en la química de estos otros elementos. Por ejemplo, la fortaleza del enlace Si—Si (226 kJ/mol) es mucho menor que la del enlace Si—O (386 kJ/mol). En consecuencia, la química del silicio está dominada por la formación de enlaces Si—O, y los enlaces Si—Si desempeñan un papel bastante secundario.

### Presencia en la naturaleza y preparación del silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante, después del oxígeno, en la corteza terrestre. Está presente en el  $\text{SiO}_2$  y en una enorme variedad de silicatos minerales. El elemento se obtiene por reducción de dióxido de silicio fundido con carbono a alta temperatura.



El silicio elemental tiene una estructura similar a la del diamante [véase la Figura 11.41(a)]. El silicio cristalino es un sólido gris de apariencia metálica que funde a  $1410^\circ\text{C}$  (Figura 22.49 ◀). El elemento es semiconductor (Sección 23.5) y, en consecuencia, se usa para fabricar transistores y celdas solares. Para usarse como semiconductor, el silicio debe ser extremadamente puro, con un contenido de impurezas menor al  $10^{-7}\%$  (1 ppb). Un método de purificación consiste en tratar el elemento con  $\text{Cl}_2$  para formar  $\text{SiCl}_4$ . El  $\text{SiCl}_4$  es un líquido volátil que se purifica por destilación fraccionada y después se convierte de nuevo en silicio elemental por reducción con  $\text{H}_2$ :



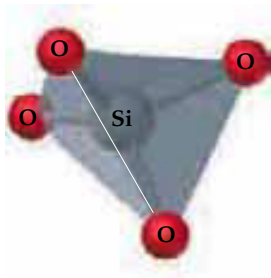
El elemento se puede purificar aún más mediante el proceso de refinación por zonas, en el cual se hace pasar lentamente un serpentín caliente a lo largo de una barra de silicio, como se muestra en la figura 22.50 ◀. Con esto se consigue fundir una banda estrecha del elemento. A medida que la zona de fusión recorre la longitud de la barra, las impurezas se concentran en la región fundida y la siguen hasta el extremo de la barra. La parte superior purificada de la barra se destina a la manufactura de dispositivos electrónicos.

### Silicatos

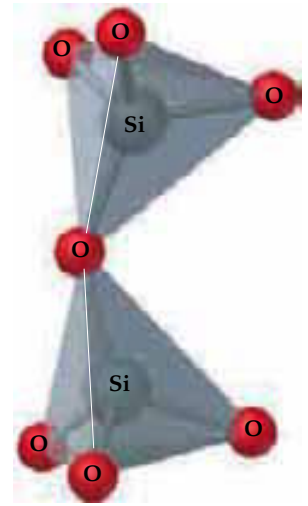
El dióxido de silicio y otros compuestos que contienen silicio y oxígeno constituyen más de 90% de la corteza terrestre. Los **silicatos** son compuestos en los que un átomo de silicio está rodeado de cuatro oxígenos que forman un tetraedro, como se muestra en la figura 22.51 ▶. En los silicatos el silicio se encuentra en su estado de oxidación más común: +4. El sencillo ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ , conocido como ion ortosilicato, se encuentra en muy pocos silicatos minerales. Podemos ver los tetraedros de silicato, sin embargo, como los “bloques” con los que se construyen estructuras de minerales. Los tetraedros individuales están unidos por un átomo de oxígeno común que sirve como vértice de ambos tetraedros.

Dos tetraedros de silicato se pueden unir, por ejemplo, compartiendo un átomo de oxígeno, como se muestra en la figura 22.52 ▶. La estructura resultante, llamada ion *disilicato*, tiene dos átomos de Si y siete átomos de O. El Si y el O se hallan en los estados de oxidación +4 y -2, respectivamente, en todos los silicatos, de modo que la carga global del ion debe ser congruente con estos estados de oxidación. Así, por ejemplo, la carga del  $\text{Si}_2\text{O}_7$  es  $(2)(+4) + (7)(-2) = -6$ ; se trata del ion  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ . El mineral *tortveitita* ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) contiene iones  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ .

En casi todos los silicatos minerales un gran número de tetraedros de silicato están unidos unos con otros formando cadenas, láminas o estructuras tridimensionales.



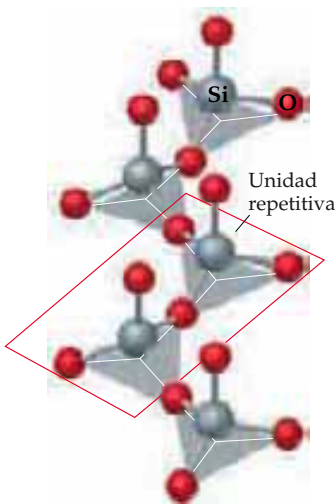
◀ **Figura 22.51** Estructura del tetraedro de  $\text{SiO}_4$  del ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Este ion está presente en varios minerales, como el circón ( $\text{ZrSiO}_4$ ).



▲ **Figura 22.52** Estructura geométrica del ion  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , el cual se forma cuando dos átomos de silicio comparten un átomo de oxígeno. Este ion está presente en varios minerales, como la hardistonita [ $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ].

Por ejemplo, podemos conectar dos vértices de cada tetraedro con otros dos tetraedros para formar una cadena infinita con un esqueleto de  $\cdots \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \cdots$ . En la figura 22.53(a) ▼ se representa esta estructura, llamada cadena de silicato de fibra sencilla. Tal como se muestra, esta estructura se puede ver como unidades repetitivas del ion  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$  o, en términos de su fórmula más simple,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . El mineral *ensatita* ( $\text{MgSiO}_3$ ) consiste en hileras de cadenas de silicato de fibra sencilla con iones  $\text{Mg}^{2+}$  entre las fibras para balancear la carga.

En la figura 22.53(b) cada tetraedro de silicato está unido a otros tres formando una estructura laminar bidimensional infinita. La fórmula más sencilla de esta lámina infinita es  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . El mineral *talco* tiene la fórmula  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  y se basa en esta estructura laminar. Los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  se encuentran entre las láminas de silicato. El tacto resbaladizo del talco pulverizado se debe al deslizamiento de unas láminas de silicato respecto a otras, de modo muy parecido al deslizamiento de las láminas de átomos de carbono en el grafito, que confiere éste sus propiedades lubricantes. ∞ (Sección 11.8)



Cadena de silicato de una sola fibra,  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$

(a)

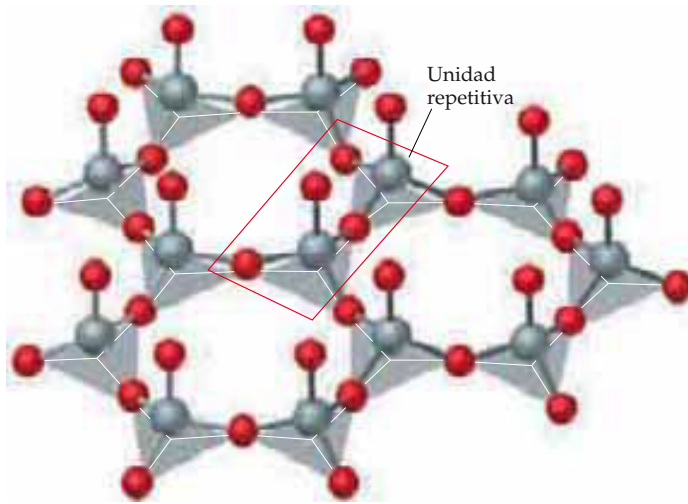


Lámina bidimensional de silicato,  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

(b)

▲ **Figura 22.53** Las estructuras de los silicatos consisten en tetraedros unidos por sus vértices. Los tetraedros se enlazan por medio de un átomo de oxígeno compartido. (a) Representación de una cadena infinita de silicato de una sola fibra. Cada tetraedro está enlazado a otros dos. El cuadro muestra la unidad repetitiva de la cadena, que es semejante a la celda unitaria de los sólidos (Sección 11.7); se puede ver la cadena como un número infinito de unidades repetitivas, colocadas unas al lado de otras. La fórmula de la unidad repetitiva es  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$  o, como fórmula más sencilla,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . (b) Representación de una estructura laminar bidimensional. Cada tetraedro está enlazado a otros tres. La fórmula de la unidad repetitiva de la lámina es  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ .



▲ **Figura 22.54** Muestra de asbesto en serpentina. Adviértase el carácter fibroso de este mineral silicato.

El término genérico *asbesto* se aplica a un grupo de silicatos minerales fibrosos. En estos minerales los tetraedros de silicato están dispuestos en cadenas o en estructuras laminares que forman rollos. El resultado es que los minerales tienen un carácter fibroso, como se muestra en la figura 22.54 ◀. Los minerales de asbesto se han empleado extensamente como aislamiento térmico, en especial en aplicaciones a temperaturas elevadas, debido a la gran estabilidad térmica de la estructura de silicato. Además, las fibras se pueden tejer para formar telas de asbesto que se usan como cortinas a prueba de incendio y en otras aplicaciones. Sin embargo, la estructura fibrosa de los minerales de asbesto plantea un riesgo para la salud. Las diminutas fibras de asbesto penetran con facilidad los tejidos blandos, como los pulmones, donde provocan enfermedades e incluso cáncer. Por consiguiente, se ha descontinuado el uso del asbesto como material de construcción común.

Cuando los cuatro vértices de cada tetraedro de  $\text{SiO}_4$  están enlazados a otros tetraedros, la estructura se extiende en tres dimensiones. Este eslabonamiento de los tetraedros forma cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), el cual se representó en dos dimensiones en la figura 11.30(a). Debido a que su estructura está fija en un arreglo tridimensional parecido al diamante [Figura 11.41(a)], el cuarzo es más duro que los silicatos de tipo fibroso o laminar.

#### EJERCICIO TIPO 22.10

El *crisotilo* es un mineral de asbesto no carcinógeno que se basa en la estructura laminar representada en la figura 22.53(b). Además de tetraedros de silicato, el mineral contiene iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ . El análisis del mineral muestra que hay 1.5 átomos de Mg por átomo de Si. ¿Cuál es la fórmula más simple del crisotilo?

#### Solución

**Análisis:** Se describe un mineral que tiene una estructura laminar de silicato con iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  para balancear la carga y 1.5 Mg por cada 1 Si. Se pide escribir la fórmula química del mineral.

**Estrategia:** Como se muestra en la figura 22.53(b), la estructura laminar se basa en el ion  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . Primero se agrega  $\text{Mg}^{2+}$  para obtener la relación Mg/Si apropiada. Después se agregan iones  $\text{OH}^-$  para obtener un compuesto neutro.

**Resolución:** La observación de que la proporción Mg:Si es igual a 1.5 es congruente con tres iones  $\text{Mg}^{2+}$  por ion  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . La adición de tres iones  $\text{Mg}^{2+}$  daría  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)^{4+}$ . Para conseguir el balance de cargas en el mineral, debe haber cuatro iones  $\text{OH}^-$  por cada ion  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . Por tanto, la fórmula más simple del crisotilo es  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ .

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El ion ciclosilicato consiste en tres tetraedros de silicatos unidos formando un anillo. El ion contiene tres átomos de Si y nueve átomos de O. ¿Cuál es la carga global del ion?

**Respuesta:**  $6^-$

## Vidrio

El cuarzo funde aproximadamente a  $1600^\circ\text{C}$  y forma un líquido pegajoso. En el curso de la fusión se rompen muchos enlaces silicio-oxígeno. Si se enfría el líquido rápidamente, los enlaces de silicio-oxígeno se vuelven a formar antes que los átomos hayan podido acomodarse de un modo regular. El resultado es un sólido amorfo, conocido como vidrio de cuarzo o vidrio de sílice (véase la figura 11.30). Son muchas las sustancias que se pueden agregar al  $\text{SiO}_2$  para conseguir que funda a temperaturas más bajas. El **vidrio** ordinario que se usa en ventanas y botellas se conoce como vidrio de soda-cal, y contiene  $\text{CaO}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , además del  $\text{SiO}_2$  de la arena. El  $\text{CaO}$  y el  $\text{Na}_2\text{O}$  se producen calentando dos productos químicos de bajo costo: piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Estos carbonatos se descomponen a temperaturas elevadas:

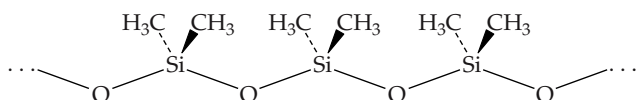


Se pueden agregar otras sustancias al vidrio de soda-cal para modificar sus propiedades en diversos sentidos. Por ejemplo, la adición de  $\text{CoO}$  produce el color azul

intenso del “vidrio de cobalto”. La sustitución del  $\text{Na}_2\text{O}$  por  $\text{K}_2\text{O}$  da por resultado un vidrio más duro y de punto de fusión más alto. El uso de  $\text{PbO}$  en vez de  $\text{CaO}$  permite obtener un vidrio de “cristal de plomo” más denso de índice de refracción mayor. Con el cristal de plomo se elaboran artículos decorativos de vidrio; el mayor índice de refracción imparte a este vidrio una apariencia particularmente brillante. La adición de óxidos no metálicos, como  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , que forman estructuras reticulares relacionadas con los silicatos, modifica las propiedades del vidrio. Agregando  $\text{B}_2\text{O}_3$  se obtiene un vidrio de punto de fusión más alto y mayor capacidad para soportar cambios de temperatura. Estos vidrios, que se expenden en el comercio bajo marcas como Pyrex<sup>®</sup> y Kimax<sup>®</sup>, se utilizan donde la resistencia al choque térmico es importante, por ejemplo, en material de vidrio de laboratorio o en cafeteras.

## Silicones

Los silicones consisten en cadenas de  $\text{O—Si—O}$  cuyas posiciones de enlace restantes de cada átomo de silicio están ocupadas por grupos orgánicos como  $\text{CH}_3$ .



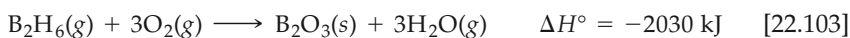
En función de la longitud de la cadena y del grado de formación de enlaces transversales entre las cadenas, los silicones pueden ser aceites o materiales semejantes al caucho. Las siliconas no son tóxicas y presentan buena estabilidad ante el calor, la luz, el oxígeno y el agua. Se emplean comercialmente en una extensa variedad de productos, como lubricantes, ceras para auto, selladores y empaques. También se usan para impermeabilizar tejidos. Cuando se aplican siliconas a una tela, los átomos de oxígeno forman puentes de hidrógeno con las moléculas de la superficie del tejido. Los grupos orgánicos hidrofóbicos (repelentes al agua) de la silicona quedan orientados en dirección contraria a la superficie, como una barrera.

## 22.11 Boro

Ahora sólo resta un elemento por considerar en nuestro estudio de los no metales: el boro. Éste es el único elemento del grupo 3A que se puede considerar como no metálico. El elemento tiene una estructura reticular extensa. Su punto de fusión ( $2300^\circ\text{C}$ ) es intermedio entre el del carbono ( $3550^\circ\text{C}$ ) y el del silicio ( $1410^\circ\text{C}$ ). La configuración electrónica del boro es  $[\text{He}]2s^22p^1$ .

Son numerosas las moléculas que contienen únicamente boro e hidrógeno, una familia de compuestos llamados **boranos**. El borano más sencillo es el  $\text{BH}_3$ . Esta molécula contiene sólo seis electrones de valencia y es, por tanto, una excepción a la regla del octeto.  $\infty$  (Sección 8.7) En consecuencia, el  $\text{BH}_3$  reacciona consigo mismo para formar *diborano* ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Esta reacción se puede ver como una reacción ácido-base de Lewis (Sección 16.11), en la que se dona un par electrónico enlazante  $\text{B—H}$  de cada molécula de  $\text{BH}_3$  a la otra. La consecuencia de esto es que el diborano es una molécula poco usual en cuanto a que los átomos de hidrógeno parecen formar dos enlaces (Figura 22.55 ▶).

El compartimiento de átomos de hidrógeno entre los dos átomos de boro compensa en cierta medida la deficiencia de electrones de valencia en torno a cada átomo de boro. No obstante, el diborano es una molécula extremadamente reactiva que se inflama espontáneamente en el aire. La reacción del  $\text{B}_2\text{H}_6$  con aire es muy exotérmica.



Otros boranos, por ejemplo el pentaborano(9) ( $\text{B}_5\text{H}_9$ ), también son muy reactivos. El decaborano ( $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ) es estable en el aire a temperatura ambiente, pero sufre una reacción muy exotérmica con  $\text{O}_2$  a temperaturas más altas. Se ha investigado la posibilidad de usar los boranos como combustibles sólidos para cohetes.

	3A
	5 B
	13 Al
	31 Ga
	49 In
	81 Tl

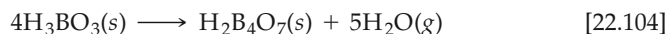


Diborano  $\text{B}_2\text{H}_6$

▲ **Figura 22.55** Estructura del diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Dos de los átomos de H sirven de puente entre los dos átomos de B y proporcionan un centro plano de  $\text{B}_2\text{H}_2$  a la molécula. Dos de los átomos de H restantes se encuentran a uno u otro lado del centro de  $\text{B}_2\text{H}_2$  y crean un ambiente de enlace casi tetraédrico en torno a los 8 átomos.

El boro y el hidrógeno forman además una serie de aniones, llamados *aniones boránicos*. Las sales del ion borohidruro ( $\text{BH}_4^-$ ) se usan extensamente como agentes reductores. Este ion es isoelectrónico con el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{NH}_4^+$ . La menor carga del átomo central del  $\text{BH}_4^-$  significa que los hidrógenos del  $\text{BH}_4^-$  son "hidrúricos", es decir, tienen una carga parcial negativa. Por tanto, no es sorprendente que los borohidruros sean buenos agentes reductores. El borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) es un agente reductor de uso común con ciertos compuestos orgánicos, y sin duda se topará usted de nuevo con él si toma un curso de química orgánica.

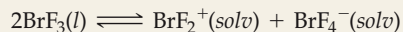
El único óxido de boro importante es el óxido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Esta sustancia es el anhídrido del ácido bórico, que se puede escribir como  $\text{H}_3\text{BO}_3$  o  $\text{B}(\text{OH})_3$ . El ácido bórico es un ácido tan débil ( $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ ) que se emplean soluciones de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  para lavados oculares. Cuando se calienta, el ácido bórico pierde agua por una reacción de condensación semejante a la descrita con respecto al fósforo en la sección 22.8:



El ácido diprótico  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  se llama ácido tetrabórico. Su sal de sodio hidratada,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , llamada bórax, se encuentra en depósitos de lagos secos en California, y también se prepara con facilidad a partir de otros boratos minerales. Las soluciones de bórax son alcalinas, y la sustancia se usa en diversos productos para lavandería y limpieza.

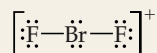
#### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 22: Asociación de conceptos

El interhalógeno  $\text{BrF}_3$  es un líquido volátil de color amarillo pálido. Este compuesto presenta una conductividad eléctrica apreciable porque se autoioniza:

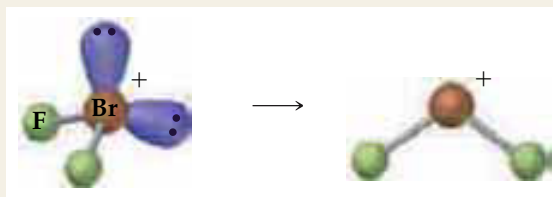


(a) ¿Cuáles son las estructuras moleculares de los iones  $\text{BrF}_2^+$  y  $\text{BrF}_4^-$ ? (b) La conductividad eléctrica del  $\text{BF}_3$  disminuye al aumentar la temperatura. ¿Es exotérmico o endotérmico el proceso de autoionización? (c) Una característica química del  $\text{BrF}_3$  es que actúa como ácido de Lewis ante los iones fluoruro. ¿Qué es de esperar que ocurra al disolver  $\text{KBr}$  en  $\text{BrF}_3$ ?

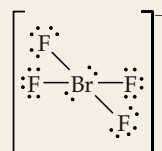
**Solución** (a) El ion  $\text{BrF}_2^+$  tiene un total de  $7 + 2(7) - 1 = 20$  electrones de capa de valencia. La estructura de Lewis de este ion es



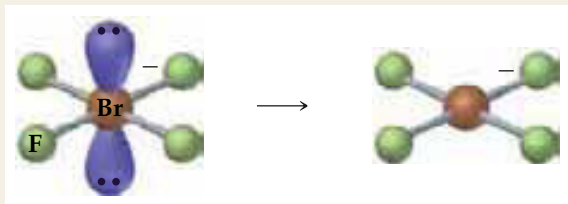
Dado que hay cuatro dominios de pares electrónicos en torno al átomo de Br central, la geometría de pares electrónicos resultante es tetraédrica.  $\infty$  (Sección 9.2) Puesto que dos de estos dominios están ocupados por pares de electrones enlazantes, la geometría molecular es no lineal.



El ion  $\text{BrF}_4^-$  tiene un total de  $7 + 4(7) + 1 = 36$  electrones; esto da origen a la estructura de Lewis siguiente.

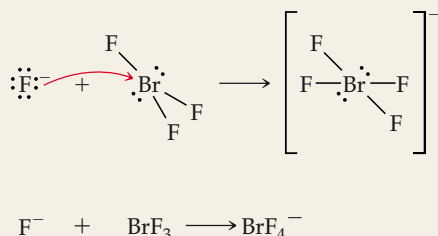


Debido a que hay seis dominios de pares electrónicos alrededor del átomo de Br central, la geometría de pares electrónicos es octaédrica. Los dos pares de electrones solitarios ocupan posiciones opuestas en el octaedro, lo que da origen a una geometría molecular plana cuadrada.



(b) La observación de que la conductividad disminuye al aumentar la temperatura indica que hay menos iones en la disolución a una temperatura más alta. Por tanto, el aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, este desplazamiento indica que la reacción es exotérmica cuando se lleva a cabo de izquierda a derecha.  $\infty$  (Sección 15.6)

(c) Un ácido de Lewis es un receptor de pares electrónicos.  $\infty$  (Sección 16.11) El ion fluoro tiene cuatro pares electrónicos de capa de valencia y puede actuar como base de Lewis (donador de pares de electrones). Por tanto, cabe pensar que se lleva a cabo la reacción siguiente:



## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 22.1** La tabla periódica es útil para organizar y recordar la química descriptiva de los elementos. Entre los elementos de un grupo dado, el tamaño aumenta con el número atómico, y la electronegatividad y la energía de ionización disminuyen. El carácter no metálico es paralelo a la electronegatividad, de modo que los elementos con mayor carácter no metálico se hallan en la parte superior derecha de la tabla periódica. Entre los elementos no metálicos, el primer miembro de cada grupo difiere notablemente de los otros miembros; forma un máximo de cuatro enlaces con otros átomos y presenta una tendencia mucho mayor a formar enlaces  $\pi$  que los elementos más pesados de su grupo.

Debido a la abundancia de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en nuestro planeta, concentramos nuestra atención en dos tipos importantes y generales de reacción al estudiar la química descriptiva de los no metales: la oxidación con  $\text{O}_2$  y las reacciones de transferencia de protones en las que participa el  $\text{H}_2\text{O}$  o soluciones acuosas.

**Sección 22.2** El hidrógeno tiene tres isótopos: **protio** ( $^1_1\text{H}$ ), **deuterio** ( $^2_1\text{H}$ ) y **tritio** ( $^3_1\text{H}$ ). El hidrógeno no pertenece a nin-

gún grupo periódico en particular, aunque por lo regular se sitúa arriba del litio. El átomo de hidrógeno puede perder un electrón y formar  $\text{H}^+$ , o ganar uno y formar  $\text{H}^-$  (el ion hidruro). Debido a que el enlace  $\text{H}-\text{H}$  es relativamente fuerte, el  $\text{H}_2$  es muy poco reactivo a menos que se active por medio de calor o de un catalizador. El hidrógeno forma un enlace muy fuerte con el oxígeno; por esta razón, usualmente las reacciones del  $\text{H}_2$  con compuestos oxigenados dan lugar a la formación de  $\text{H}_2\text{O}$ . Debido a que los enlaces del  $\text{CO}$  y del  $\text{CO}_2$  son aún más fuertes que el enlace  $\text{O}-\text{H}$ , la reacción del  $\text{H}_2\text{O}$  con carbono o con ciertos compuestos orgánicos da lugar a la formación de  $\text{H}_2$ . El ion  $\text{H}^+$  (*ac*) es capaz de oxidar muchos metales, con la consecuente formación de iones metálicos y  $\text{H}_2(\text{g})$ . La electrólisis del agua también produce  $\text{H}_2(\text{g})$ .

Los compuestos binarios de hidrógeno son de tres tipos generales: **hidruros iónicos** (formados por metales activos), **hidruros metálicos** (formados por metales de transición) y **hidruros moleculares** (formados por no metales). Los hidruros iónicos contienen el ion  $\text{H}^-$ ; debido a que este ion es sumamente básico, los hidruros iónicos reaccionan con  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{H}_2$  y  $\text{OH}^-$ .

**Secciones 22.3 y 22.4** Los gases nobles (grupo 8A) presentan una reactividad química muy limitada debido a la excepcional estabilidad de su configuración electrónica. Los fluoruros y óxidos de xenón y el  $\text{KrF}_2$  son los compuestos mejor establecidos de los gases nobles.

Los halógenos (grupo 7A) existen como moléculas diatómicas. Estos elementos tienen la electronegatividad más grande de los elementos de cada fila de la tabla periódica. Salvo el flúor, todos ellos presentan estados de oxidación que fluctúan entre  $-1$  y  $+7$ . Por ser el elemento más electronegativo, el flúor está restringido a los estados de oxidación  $0$  y  $-1$ . El poder oxidante del elemento (la tendencia a alcanzar el estado de oxidación  $-1$ ) disminuye al descender en el grupo. Los halogenuros de hidrógeno se cuentan entre los compuestos más útiles de estos elementos; estos gases se disuelven en agua para formar los ácidos halohídricos, como el  $\text{HCl}(ac)$ . El ácido fluorhídrico reacciona con la sílice y, por esta razón, se usa para grabar el vidrio. Los **interhalógenos** son compuestos que se forman entre dos halógenos diferentes. El cloro, el bromo y el yodo forman una serie de oxiácidos, en los cuales el halógeno está en un estado de oxidación positivo. Estos compuestos, así como sus oxianiones correspondientes, son agentes oxidantes fuertes.

**Secciones 22.5 y 22.6** El oxígeno tiene dos halótipos,  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  (ozono). El ozono es inestable en comparación con el  $\text{O}_2$ , y es un agente oxidante más fuerte. Casi todas las reacciones del  $\text{O}_2$  dan origen a óxidos, que son compuestos en los que el oxígeno se halla en el estado de oxidación  $-2$ . En general, los óxidos solubles de los no metales forman soluciones acuosas ácidas; se les conoce como **anhídridos ácidos** u **óxidos ácidos**. En cambio, los óxidos metálicos solubles producen soluciones básicas, y se describen como **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. Muchos óxidos metálicos insolubles en agua se disuelven en ácido, con formación concomitante de  $\text{H}_2\text{O}$ . Los peróxidos contienen enlaces  $\text{O}-\text{O}$  y oxígeno en el estado de oxidación  $-1$ . Los peróxidos son inestables y se descomponen en  $\text{O}_2$  y óxidos. En estas reacciones los peróxidos se oxidan y se reducen simultáneamente, por un proceso llamado **desproporción**. Los superóxidos contienen el ion  $\text{O}_2^-$  en el que el oxígeno se halla en el estado de oxidación  $-\frac{1}{2}$ .

El azufre es el más importante de los otros elementos del grupo 6A. Tiene varias formas alotrópicas; la más estable a temperatura ambiente consiste en anillos de  $\text{S}_8$ . El azufre forma dos óxidos,  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , y ambos son contaminantes atmosféricos importantes. El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico, el compuesto de azufre más importante y el producto químico industrial de mayor producción. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y un buen agente deshidratante. El azufre forma además varios oxianiones, como los iones  $\text{SO}_3^{2-}$  (sulfito),  $\text{SO}_4^{2-}$  (sulfato) y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (tiosulfato). El azufre se encuentra combinado con muchos metales en forma de sulfuro, en el estado de oxidación  $-2$ . Estos compuestos suelen reaccionar con los ácidos con formación de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que tiene olor de huevos podridos.

**Secciones 22.7 y 22.8** El nitrógeno está presente en la atmósfera en forma de moléculas de  $\text{N}_2$ . El nitrógeno molecular es muy estable químicamente porque el enlace  $\text{N}\equiv\text{N}$  es muy fuerte. Este nitrógeno molecular se convierte en amoníaco por

el proceso Haber; una vez sintetizado el amoníaco, se puede transformar en diversos compuestos que presentan estados de oxidación desde  $-3$  a  $+5$ . La conversión industrial de amoníaco más importante es el **proceso Ostwald**, en el cual se oxida el amoníaco a ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). El nitrógeno tiene tres óxidos importantes: óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ). El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) es un ácido débil; su base conjugada es el ion nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). Otro compuesto importante de nitrógeno es la hidracina.

El fósforo es el más importante del resto de los elementos del grupo 5A. Está presente en la naturaleza en los minerales fosfóricos. El fósforo tiene varios alótipos, entre ellos el fósforo blanco, que consiste en tetraedros de  $\text{P}_4$ . Al reaccionar con los halógenos, el fósforo forma trihalogenuros ( $\text{PX}_3$ ) y pentahalogenuros ( $\text{PX}_5$ ). Estos compuestos se hidrolizan a un oxiácido de fósforo y  $\text{HX}$ . El fósforo forma dos óxidos:  $\text{P}_4\text{O}_6$  y  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Sus ácidos correspondientes, el ácido fosforoso y el ácido fosfórico, sufren reacciones de condensación cuando se calientan. Los compuestos de fósforo son importantes en bioquímica y como fertilizantes.

**Secciones 22.9 y 22.10** El carbono tiene tres alótipos: diamante, grafito y buckminsterfulereno. Son formas amorfas de carbono el **carbón vegetal**, el **negro de humo** y el **coque**. Este elemento forma dos óxidos comunes:  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ . En las soluciones acuosas de  $\text{CO}_2$  se forma el ácido ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), un ácido diprótico y débil, el cual da origen a las sales de hidrogenocarbonato y carbonato. Los compuestos binarios de carbono se llaman **carburos**. Los carburos pueden ser iónicos, intersticiales o covalentes. El carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ) contiene el ion acetiluro ( $\text{C}_2^{2-}$ ), fuertemente básico, que reacciona con agua para formar acetileno. Otros compuestos importantes de carbono son el cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ) y sus sales de cianuro correspondientes, y el disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ). El carbono forma además un número inmenso de compuestos orgánicos, los cuales se estudiarán en el capítulo 25.

Los demás elementos del grupo 4A presentan gran diversidad de propiedades físicas y químicas. El silicio, que es el segundo elemento más abundante, es semiconductor. Reacciona con  $\text{Cl}_2$  para formar  $\text{SiCl}_4$ , que es líquido a temperatura ambiente. El **silicio** forma fuertes enlaces  $\text{Si}-\text{O}$  y, por consiguiente, se encuentra en diversos silicatos minerales. Los **silicatos** consisten en tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos por sus vértices para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. El silicato tridimensional más común es el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). El **vidrio** es una forma amorfa (no cristalina) de  $\text{SiO}_2$ . Las siliconas contienen cadenas de  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  con grupos orgánicos unidos a los átomos de Si. Al igual que el silicio, el germanio es un metaloide; el estaño y el plomo son metálicos.

**Sección 22.11** El boro es el único elemento no metálico del grupo 3A. Forma diversos compuestos con hidrógeno, llamados hidruros de boro o **boranos**. El diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) tiene una estructura poco usual con dos átomos de hidrógeno que forman un puente entre los dos átomos de boro. Los boranos reaccionan con oxígeno para formar óxido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), donde el boro se halla en el estado de oxidación  $+3$ . El óxido bórico es el anhídrido del ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Este ácido sufre reacciones de condensación con facilidad.

## Ejercicios

## Tendencias periódicas y reacciones químicas

- 22.1** Identifique cada uno de los elementos siguientes como metal, no metal o metaloide: (a) antimonio; (b) estroncio; (c) cerio; (d) selenio; (e) rodio; (f) criptón.
- 22.2** Identifique cada uno de los elementos siguientes como metal, no metal o metaloide: (a) renio; (b) arsénico; (c) argón; (d) circonio; (e) telurio; (f) galio.
- 22.3** Considere los elementos Li, K, Cl, C, Ne y Ar. Seleccione de esta lista el elemento (a) más electronegativo; (b) con más carácter metálico; (c) que forma un ion positivo con más facilidad; (d) de radio atómico más pequeño; (e) forma enlaces  $\pi$  con más facilidad.
- 22.4** Considere los elementos O, Ba, Co, Be, Br y Se. Seleccione de esta lista el elemento (a) más electronegativo; (b) presenta un estado de oxidación máximo de +7; (c) pierde un electrón con más facilidad; (d) forma enlaces  $\pi$  con más facilidad; (e) es un metal de transición.
- 22.5** Explique las observaciones siguientes: (a) El compuesto de fluoruro más alto que forma el nitrógeno es  $\text{NF}_3$ , en tanto que el fósforo forma  $\text{PF}_5$  con facilidad. (b) Aunque el CO es un compuesto muy conocido, el SiO no existe

en condiciones ordinarias. (c) El  $\text{AsH}_3$  es un agente reductor más fuerte que el  $\text{NH}_3$ .

- 22.6** Explique las observaciones siguientes: (a) El  $\text{HNO}_3$  es un agente oxidante más fuerte que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (b) El silicio forma un ion con seis átomos de flúor,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , en tanto que el carbono es capaz de enlazarse a un máximo de cuatro,  $\text{CF}_4$ . (c) Hay tres compuestos de carbono e hidrógeno que contienen dos átomos de carbono cada uno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), en tanto que el silicio forma sólo un compuesto análogo ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).
- 22.7** Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{LiN}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{NiO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \longrightarrow$   
 (d)  $\text{AlP}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$   
 (e)  $\text{Na}_2\text{S}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow$
- 22.8** Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{NaOCH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{CuO}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{WO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow$   
 (d)  $\text{NH}_2\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$   
 (e)  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$

## Hidrógeno, gases nobles y halógenos

- 22.9** (a) Indique los nombres y símbolos químicos de los tres isótopos de hidrógeno. (b) Enumere los isótopos en orden de abundancia natural creciente.
- 22.10** ¿Cuál isótopo de hidrógeno es radiactivo? Escriba la ecuación nuclear de la desintegración radiactiva de este isótopo.
- 22.11** ¿Por qué se suele colocar el hidrógeno ya sea en el grupo 1A o en el 7A de la tabla periódica?
- 22.12** ¿Por qué son diferentes las propiedades del hidrógeno con respecto a las de los elementos de los grupos tanto 1A como 7A?
- 22.13** Escriba una ecuación balanceada de la preparación de  $\text{H}_2$  a partir de (a) Mg y un ácido; (b) carbono y vapor de agua; (c) metano y vapor de agua.
- 22.14** Cite (a) tres medios comerciales de producir  $\text{H}_2$ ; (b) tres usos industriales del  $\text{H}_2$ .
- 22.15** Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{NaH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow$   
 (d)  $\text{Na}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow$   
 (e)  $\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow$
- 22.16** Escriba ecuaciones balanceadas de cada una de las reacciones siguientes (algunas de ellas son análogas a reacciones que se muestran en el capítulo). (a) El aluminio metálico reacciona con ácidos para formar hidrógeno gaseoso. (b) El vapor de agua reacciona con magnesio metálico y forma óxido de magnesio e hidrógeno. (c) El hidrógeno gaseoso reduce el óxido de manganeso(IV) a óxido de manganeso(II). (d) El hidruro de calcio reacciona con agua y genera hidrógeno gaseoso.
- 22.17** Identifique los hidruros siguientes como iónicos, metálicos o moleculares: (a)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; (b)  $\text{RbH}$ ; (c)  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ .
- 22.18** Identifique los hidruros siguientes como iónicos, metálicos o moleculares: (a)  $\text{BaH}_2$ ; (b)  $\text{H}_2\text{Te}$ ; (c)  $\text{TiH}_{1.7}$ .
- 22.19** ¿Por qué forma el xenón compuestos estables con flúor, y en cambio el argón no los forma?
- 22.20** ¿Por qué fueron los gases nobles la última familia de elementos en ser descubierta?
- 22.21** Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes, e indique en cada caso el estado de oxidación del átomo de halógeno o de gas noble: (a) ion bromato; (b) ácido yodhídrico; (c) trifluoruro de bromo; (d) hipoclorito de sodio; (e) ácido perclórico; (f) tetrafluoruro de xenón.
- 22.22** Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes, e indique en cada caso el estado de oxidación del átomo de halógeno o de gas noble: (a) hipobromito de calcio; (b) ácido bromico; (c) trióxido de xenón; (d) ion perclorato; (e) ácido yodoso; (f) pentafluoruro de yodo.
- 22.23** Nombre los compuestos siguientes: (a)  $\text{KClO}_3$ ; (b)  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ; (c)  $\text{AlCl}_3$ ; (d)  $\text{HBrO}_3$ ; (e)  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ; (f)  $\text{XeF}_4$ .
- 22.24** Nombre los compuestos siguientes: (a)  $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$ ; (b)  $\text{HClO}_2$ ; (c)  $\text{XeF}_6$ ; (d)  $\text{BrF}_5$ ; (e)  $\text{XeOF}_4$ ; (f)  $\text{HIO}_3$  (nombrado como ácido).
- 22.25** Explique las observaciones siguientes: (a) a temperatura ambiente el  $\text{I}_2$  es sólido, el  $\text{Br}_2$  es líquido y el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{F}_2$  son gaseosos. (b) No se puede preparar  $\text{F}_2$  por oxidación electrolítica de soluciones acuosas de  $\text{F}^-$ . (c) El punto de ebullición del HF es mucho más alto que el de los otros halogenuros de hidrógeno. (d) El poder oxidante de los halógenos disminuye en el orden  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ .
- 22.26** Explique las observaciones siguientes: (a) con respecto a un estado de oxidación dado, la fuerza ácida del oxiaácido en disolución acuosa disminuye según el orden cloro > bromo > yodo. (b) El ácido fluorhídrico no se puede guardar en botellas de vidrio. (c) No se puede preparar HI tratando NaI con ácido sulfúrico. (d) Se conoce el interhalógeno  $\text{ICl}_3$ , pero no el  $\text{BrCl}_3$ .
- 22.27** Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones siguientes (algunas de las cuales son análogas, pero no idénticas, a reacciones que se muestran en el capítulo): (a) el bromo forma ion hipobromito cuando se agrega a una base acuosa. (b) El cloro reacciona con una disolución acuosa de yoduro de sodio.



- 22.28 Escriba ecuaciones químicas balanceadas de cada una de las reacciones siguientes (algunas de las cuales son análogas, pero no idénticas, a reacciones que se muestran en el capítulo): (a) Se produce bromuro de hidrógeno al calentar bromuro de calcio con ácido fosfórico. (b) Fluoruro de hidrógeno acuoso reacciona con carbonato de calcio sólido y forma fluoruro de calcio, insoluble en agua.
- 22.29 Prediga las estructuras geométricas de lo siguiente: (a)  $\text{ICl}_4^-$ ; (b)  $\text{ClO}_3^-$ ; (c)  $\text{H}_3\text{IO}_6$ ; (d)  $\text{XeF}_2$ .
- 22.30 El interhalógeno  $\text{BrF}_3(l)$  reacciona con fluoruro de antimonio(V) y forma la sal  $(\text{BrF}_2^+)(\text{SbF}_6^-)$ . Escriba la estructura de Lewis tanto del catión como del anión de esta sustancia, y describa la estructura probable de cada uno.

### Oxígeno y los elementos del grupo 6A

- 22.31 (a) Cite tres usos industriales del  $\text{O}_2$ . (b) Cite dos usos industriales del  $\text{O}_3$ .
- 22.32 Indique la estructura del ozono. Explique por qué la longitud del enlace O—O del ozono (1.28 Å) es mayor que la del  $\text{O}_2$  (1.21 Å).
- 22.33 Complete y balancee las ecuaciones siguientes:  
 (a)  $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3(s) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{Na}_2\text{O}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 (d)  $\text{N}_2\text{O}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 (e)  $\text{KO}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 (f)  $\text{NO}(g) + \text{O}_3(g) \longrightarrow$
- 22.34 Escriba ecuaciones balanceadas de cada una de las reacciones siguientes. (a) Cuando se calienta óxido de mercurio(II), éste se descompone en  $\text{O}_2$  y mercurio metálico. (b) Cuando se calienta intensamente el nitrato de cobre(II), éste se descompone en óxido de cobre(II), dióxido de nitrógeno y oxígeno. (c) El sulfuro de plomo(II),  $\text{PbS}(s)$ , reacciona con ozono para formar  $\text{PbSO}_4(s)$  y  $\text{O}_2(g)$ . (d) Cuando se calienta en aire, el  $\text{ZnS}(s)$  se convierte en  $\text{ZnO}$ . (e) El peróxido de potasio reacciona con  $\text{CO}_2(g)$  para formar carbonato de potasio y  $\text{O}_2$ .
- 22.35 Prediga si cada uno de los óxidos siguientes es ácido, básico, anfótero o neutro: (a)  $\text{CO}$ ; (b)  $\text{CO}_2$ ; (c)  $\text{CaO}$ ; (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 22.36 Seleccione el miembro más ácido de cada par: (a)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  y  $\text{MnO}_2$ ; (b)  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$ ; (c)  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ; (d)  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SO}_2$ ; (e)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; (f)  $\text{SO}_2$  y  $\text{SeO}_2$ .
- 22.37 Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes, e indique en cada caso el estado de oxidación del elemento del grupo 6A: (a) trióxido de selenio; (b) tiosulfato de sodio; (c) tetrafluoruro de azufre; (d) sulfuro de hidrógeno; (e) ácido sulfuroso.
- 22.38 Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes, e indique en cada caso el estado de oxidación del elemento del grupo 6A: (a) ácido selenioso; (b) hidrogenosulfuro de potasio; (c) telururo de hidrógeno; (d) disulfuro de carbono; (e) sulfato de calcio.
- 22.39 En disolución acuosa, el sulfuro de hidrógeno reduce el (a)  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ; (b)  $\text{Br}_2$  a  $\text{Br}^-$ ; (c)  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ; (d)  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NO}_2$ . En todos los casos, en las condiciones apropiadas el producto es azufre elemental. Escriba una ecuación iónica neta balanceada de cada reacción.
- 22.40 Una disolución acuosa de  $\text{SO}_2$  reduce el (a)  $\text{KMnO}_4$  acuoso a  $\text{MnSO}_4(s)$ ; (b)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  acuoso ácido a  $\text{Cr}^{3+}$  acuoso; (c)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  a mercurio metálico. Escriba ecuaciones balanceadas de estas reacciones.
- 22.41 Escriba la estructura de Lewis de las especies siguientes e indique la estructura de cada una: (a)  $\text{SeO}_3^{2-}$ ; (b)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; (c) ácido clorosulfónico,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (el cloro está unido al azufre).
- 22.42 El ion  $\text{SF}_5^-$  se forma cuando el  $\text{SF}_4(g)$  reacciona con sales de fluoruro con cationes grandes, como el  $\text{CsF}(s)$ . Dibuje la estructura de Lewis del  $\text{SF}_4$  y del  $\text{SF}_5^-$ , y prediga la estructura molecular de cada especie.
- 22.43 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) Dióxido de azufre reacciona con agua. (b) Sulfuro de zinc sólido reacciona con ácido clorhídrico. (c) Azufre elemental reacciona con ion sulfito para formar un tiosulfato. (d) Se disuelve trióxido de azufre en ácido sulfúrico.
- 22.44 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes. (Es posible que tenga que adivinar uno o más de los productos de reacción, pero seguramente podrá hacer una conjetura razonable con base en lo aprendido en este capítulo.) (a) El seleniuro de hidrógeno se prepara haciendo reaccionar una disolución ácida acuosa con seleniuro de aluminio. (b) El tiosulfato de sodio se usa para eliminar el exceso de  $\text{Cl}_2$  de las telas blanqueadas con cloro. El ion tiosulfato forma  $\text{SO}_4^{2-}$  y azufre elemental, en tanto que el  $\text{Cl}_2$  se reduce a  $\text{Cl}^-$ .

### Nitrógeno y los elementos del grupo 5A

- 22.45 Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes, e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada caso: (a) nitrito de sodio; (b) amoniaco; (c) óxido nitroso; (d) cianuro de sodio; (e) ácido nítrico; (f) dióxido de nitrógeno.
- 22.46 Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes, e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada caso: (a) ácido nitroso; (b) hidracina; (c) cianuro de potasio; (d) nitrato de sodio; (e) cloruro de amonio; (f) nitrato de litio.
- 22.47 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las especies siguientes y describa su geometría: (a)  $\text{NH}_4^+$ ; (b)  $\text{HNO}_3$ ; (c)  $\text{N}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{NO}_2$ .
- 22.48 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las especies siguientes y describa su geometría: (a)  $\text{HNO}_2$ ; (b)  $\text{N}_3^-$ ; (c)  $\text{H}_2\text{H}_5^+$ ; (d)  $\text{NO}_3^-$ .
- 22.49 Complete y balancee las ecuaciones siguientes:  
 (a)  $\text{Mg}_3\text{N}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 (b)  $\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow$   
 (c)  $\text{N}_2\text{O}_5(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 (d)  $\text{NH}_3(ac) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$   
 (e)  $\text{N}_2\text{H}_4(l) + \text{O}_2(g) \longrightarrow$
- 22.50 Escriba ecuaciones iónicas netas de cada una de las reacciones siguientes: (a) Ácido nítrico diluido reacciona con zinc metálico con formación de óxido nitroso. (b) Ácido nítrico concentrado reacciona con azufre con formación de dióxido de nitrógeno; (c) El ácido nítrico concentrado oxida el dióxido de azufre con formación de óxido nítrico. (d) Arde hidracina en un exceso de flúor gaseoso y forma  $\text{NF}_3$ . (e) La hidracina reduce el  $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  en base (la hidracina se oxida a  $\text{N}_2$ ).
- 22.51 Escriba medias reacciones completas y balanceadas de la (a) reducción de ion nitrato a  $\text{N}_2$  en disolución ácida;

(b) oxidación de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{N}_2$  en disolución ácida. ¿Cuál es el potencial estándar de reducción en cada caso? (Véase la figura 22.30.)

- 22.52 Escriba medias reacciones completas y balanceadas de la (a) reducción de ion nitrato a NO en disolución ácida; (b) oxidación de  $\text{HNO}_2$  a  $\text{NO}_2$  en disolución ácida. ¿Cuál es el potencial estándar de reducción en cada caso? (Véase la figura 22.30.)
- 22.53 Escriba fórmulas de los compuestos siguientes e indique el estado de oxidación del elemento del grupo 5A en cada caso: (a) ácido ortofosfórico; (b) ácido arsenioso; (c) sulfuro de antimonio(III); (d) dihidrogenofosfato de calcio; (e) fosfuro de potasio.
- 22.54 Escriba fórmulas de los compuestos siguientes e indique el estado de oxidación del elemento del grupo 5A en cada caso: (a) ácido fosforoso; (b) ácido pirofosfórico; (c) tricloruro de antimonio; (d) arseniuro de magnesio; (e) pentóxido de difósforo.
- 22.55 Explique las observaciones siguientes: (a) El fósforo forma un pentacloruro; no así el nitrógeno. (b) El  $\text{H}_3\text{PO}_2$  es

un ácido monoprótico. (c) Las sales de fosfonio, como el  $\text{PH}_4\text{Cl}$ , se forman en condiciones anhidras, pero no se pueden preparar en disolución acuosa. (d) El fósforo blanco es extremadamente reactivo.

- 22.56 Explique las observaciones siguientes: (a) El  $\text{H}_3\text{PO}_3$  es un ácido diprótico. (b) El ácido nítrico es un ácido fuerte; en cambio, el ácido fosfórico es débil. (c) La roca fosfórica no sirve como fertilizante de fosfato. (d) El fósforo no existe a temperatura ambiente en forma de moléculas diatómicas; en cambio, el nitrógeno sí. (e) Las disoluciones de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  son muy básicas.

- 22.57 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) preparación de fósforo blanco a partir de fosfato de calcio; (b) hidrólisis de  $\text{PCl}_3$ ; (c) preparación de  $\text{PCl}_3$  a partir de  $\text{P}_4$ .

- 22.58 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) hidrólisis de  $\text{PCl}_5$ ; (b) deshidratación de ácido ortofosfórico para formar ácido pirofosfórico; (c) reacción del  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  con agua.

### Carbono, los demás elementos del grupo 4A y boro

- 22.59 Escriba la fórmula química del (a) ácido cianhídrico; (b) carburo de calcio; (c) carbonato de calcio; (d) acetiluro de calcio.
- 22.60 Escriba la fórmula química del (a) ácido carbónico; (b) cianuro de sodio; (c) hidrogenocarbonato de potasio; (d) acetileno.
- 22.61 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las especies siguientes: (a)  $\text{CN}^-$ ; (b) CO; (c)  $\text{C}_2^{2-}$ ; (d)  $\text{CS}_2$ ; (e)  $\text{CO}_2$ ; (f)  $\text{CO}_2^{2-}$ .
- 22.62 Indique la geometría y el tipo de orbitales híbridos que utiliza cada átomo de carbono de las especies siguientes: (a)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}$ ; (b)  $\text{NaCN}$ ; (c)  $\text{CS}_2$ ; (d)  $\text{C}_2\text{H}_6$ .
- 22.63 Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{ZnCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta}$
- (b)  $\text{BaC}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
- (c)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
- (d)  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
- (e)  $\text{NaCN}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow$
- 22.64 Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow$
- (b)  $\text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow$
- (c)  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta}$
- (d)  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\Delta}$
- (e)  $\text{CuO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow$
- 22.65 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) El cianuro de hidrógeno se produce en escala comercial haciendo pasar una mezcla de metano, amoníaco y aire sobre un catalizador a  $800^\circ\text{C}$ . Un producto secundario de la reacción es agua. (b) El bicarbonato para hornear reacciona con los ácidos con desprendimiento de dióxido de carbono gaseoso. (c) Cuando el carbonato de bario reacciona con dióxido de azufre en presencia de aire, se forma sulfato de bario y dióxido de carbono.
- 22.66 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) Al quemar magnesio metálico en atmósfera de dióxido de carbono, el  $\text{CO}_2$  se reduce a carbono. (b) En la fotosíntesis se utiliza energía solar para producir glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) y  $\text{O}_2$  a partir de dióxido de carbono y agua. (c) Cuando las sales de carbonato se disuelven en agua, forman soluciones básicas.
- 22.67 Escriba la fórmula de los compuestos siguientes e indique en cada caso el estado de oxidación del elemento del gru-

po 4A o del boro: (a) ácido bórico; (b) tetrabromuro de silicio; (c) cloruro de plomo (II); (d) tetraborato de sodio decahidratado (bórax); (e) óxido bórico.

- 22.68 Escriba la fórmula de los compuestos siguientes e indique en cada caso el estado de oxidación del elemento del grupo 4A o del boro: (a) dióxido de silicio; (b) tetracloruro de germanio; (c) borohidruro de sodio; (d) cloruro estano; (e) diborano.

- 22.69 Identifique el elemento del grupo 4A que mejor se ajusta a las descripciones siguientes: (a) forma el óxido más ácido; (b) se encuentra más comúnmente en el estado de oxidación +2; (c) es un componente de la arena.

- 22.70 Identifique el elemento del grupo 4A que mejor se ajusta a las descripciones siguientes: (a) forma cadenas en máxima proporción; (b) forma el óxido más básico; (c) es un metaloide que forma iones  $2+$ .

- 22.71 Indique la fórmula empírica y la carga unitaria asociadas con cada uno de los tipos estructurales siguientes: (a) tetraedros aislados de  $\text{SiO}_4$ ; (b) estructura de cadenas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos por los vértices a unidades adyacentes; (c) estructura consistente en tetraedros unidos por los vértices para formar un anillo de seis miembros de átomos alternados de Si y O.

- 22.72 Se conocen dos aniones de silicato en los que los tetraedros enlazados forman un anillo cerrado. Uno de estos aniones cíclicos de silicato contiene tres tetraedros de silicato unidos en forma de anillo. El otro contiene seis tetraedros de silicato. (a) Dibuje estos aniones cíclicos de silicato. (b) Determine la fórmula y la carga de cada uno de los aniones.

- 22.73 (a) ¿En qué difiere la estructura del diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) de la del etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )? (b) Con base en conceptos analizados en el capítulo 8, explique por qué el diborano adopta la geometría que se observa. (c) ¿Qué significa la afirmación de que los átomos de hidrógeno del diborano se describen como hidrúricos?

- 22.74 Escriba una ecuación balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) El diborano reacciona con agua y forma ácido bórico e hidrógeno molecular. (b) Cuando se calienta, el ácido bórico sufre una reacción de condensación cuyo producto es ácido tetrabórico. (c) El óxido de boro se disuelve en agua y forma una disolución de ácido bórico.

## Ejercicios adicionales

- 22.75 Defina con sus propias palabras los términos siguientes: (a) isótopo; (b) alótopo; (c) desproporción; (d) interhalógeno; (e) proceso Frasch; (f) proceso Ostwald; (g) reacción de condensación.
- 22.76 (a) ¿Cuántos gramos de  $H_2$  se pueden almacenar en 10.0 lb de la aleación FeTi si se forma el hidruro FeTiH<sub>2</sub>? (b) ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de  $H_2$  a TPN?
- 22.77 A partir de  $D_2O$ , sugiera métodos para preparar (a)  $ND_3$ ; (b)  $D_2SO_4$ ; (c) NaOD; (d)  $DNO_3$ ; (e)  $C_2D_2$ ; (f) DCN.
- 22.78 Aunque los iones  $ClO_4^-$  e  $IO_4^-$  se conocen desde hace mucho tiempo, el  $BrO_4^-$  no se sintetizó hasta 1965. Su síntesis se consiguió oxidando el ion bromato con difluoruro de xenón, reacción que produjo xenón, ácido fluorhídrico y el ion perbromato. Escriba la ecuación balanceada de esta reacción.
- 22.79 Indique cuáles de las sustancias siguientes arden en oxígeno:  $SiH_4$ ;  $SiO_2$ ; CO;  $CO_2$ ; Mg; CaO. ¿Por qué algunas de estas sustancias no arden en oxígeno?
- 22.80 Escriba una ecuación balanceada de la reacción de cada uno de los compuestos siguientes con agua: (a)  $SO_2(g)$ ; (b)  $Cl_2O(g)$ ; (c)  $Na_2O$ ; (d)  $BaC_2(s)$ ; (e)  $RbO_2(s)$ ; (f)  $Mg_3N_2(s)$ ; (g)  $Na_2O_2(s)$ ; (h)  $NaH(s)$ .
- 22.81 ¿Cuál es el anhídrido de cada uno de los ácidos siguientes? (a)  $H_2SO_4$ ; (b)  $HClO_3$ ; (c)  $HNO_2$ ; (d)  $H_2CO_3$ ; (e)  $H_3PO_4$ .
- 22.82 En las condiciones apropiadas, el azufre elemental es capaz de reaccionar con Fe,  $F_2$ ,  $O_2$  o  $H_2$ . Escriba ecuaciones balanceadas que describan estas reacciones. ¿En cuáles de ellas actúa el azufre como agente reductor, y en cuáles como agente oxidante?
- 22.83 Una fábrica de ácido sulfúrico produce una cantidad considerable de calor. Este calor se aprovecha para generar electricidad, con lo cual se reducen considerablemente los costos de producción. La síntesis de  $H_2SO_4$  comprende tres procesos químicos principales: (1) oxidación de S a  $SO_2$ ; (2) oxidación de  $SO_2$  a  $SO_3$ ; (3) disolución de  $SO_3$  en  $H_2SO_4$  y su reacción con agua para formar  $H_2SO_4$ . Si el tercer proceso genera 130 kJ/mol, ¿cuánto calor se produce al preparar un mol de  $H_2SO_4$  a partir de un mol de S? ¿Cuánto calor se produce al preparar una tonelada de  $H_2SO_4$ ?
- 22.84 (a) ¿Cuál es el estado de oxidación del P en el  $PO_4^{3-}$  y del N en el  $NO_3^-$ ? (b) ¿Por qué el N no forma un ion  $NO_4^{3-}$  estable, análogamente al P?
- 22.85 (a) ¿Qué característica estructural tienen en común las moléculas  $P_4$ ,  $P_4O_6$  y  $P_4O_{10}$ ? ¿Cuál es la característica estructural común a todos los ácidos que contienen fósforo(V)? (b) El trimetafosfato de sodio ( $Na_3P_3O_9$ ) y el tetrametafosfato de sodio ( $Na_4P_4O_{12}$ ) se usan como agentes ablandadores de agua, y contienen, respectivamente, iones  $P_3O_6^{3-}$  y  $P_4O_{12}^{4-}$ . Proponga estructuras razonables de estos iones.
- [22.86] (a) Calcule la distancia P—P en el  $P_4O_6$  y en el  $P_4O_{10}$  a partir de los datos siguientes: el ángulo del enlace P—O—P en el  $P_4O_6$  es de  $127.5^\circ$ , en tanto que en el  $P_4O_{10}$  es de  $124.5^\circ$ . La distancia P—O (hacia oxígenos puente) es de  $1.65 \text{ \AA}$  en el  $P_4O_6$  y de  $1.60 \text{ \AA}$  en el  $P_4O_{10}$ . (b) Racionalice las distancias P—P relativas de los dos compuestos.
- 22.87 El germanio ultrapuro, al igual que el silicio, se utiliza en semiconductores. El germanio de pureza "ordinaria" se prepara por reducción de  $GeO_2$  con carbono a alta temperatura. El Ge se convierte en  $GeCl_4$  por tratamiento con  $Cl_2$  y después se purifica por destilación, para luego hidrolizarlo en agua a  $GeO_2$  y reducirlo a la forma elemental con  $H_2$ . El elemento se somete luego a refinación por zonas. Escriba ecuaciones químicas balanceadas de todas las transformaciones químicas que permiten obtener Ge ultrapuro a partir de  $GeO_2$ .
- 22.88 Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $MnO_4^-(ac) + H_2O_2(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$   
 (b)  $Fe^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow$   
 (c)  $I^-(ac) + H_2O_2(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$   
 (d)  $MnO_2(s) + H_2O_2(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$   
 (e)  $I^-(ac) + O_3(g) \longrightarrow I_2(s) + O_2(g) + OH^-(ac)$
- 22.89 El peróxido de hidrógeno es capaz de oxidar (a)  $K_2S$  a S; (b)  $SO_2$  a  $SO_4^{2-}$ ; (c)  $NO_2^-$  a  $NO_3^-$ ; (d)  $As_2O_3$  a  $AsO_4^{3-}$ ; (e)  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Escriba una ecuación iónica neta de cada una de estas reacciones redox.
- 22.90 Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $Li_3N(s) + H_2O(l) \longrightarrow$   
 (b)  $NH_3(ac) + H_2O(l) \longrightarrow$   
 (c)  $NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow$   
 (d)  $2NO_2(g) \longrightarrow$   
 (e)  $NH_3(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}}$   
 (f)  $CO(g) + O_2(g) \longrightarrow$   
 (g)  $H_2CO_3(ac) \xrightarrow{\Delta}$   
 (h)  $Ni(s) + CO(g) \longrightarrow$   
 (i)  $CS_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$   
 (j)  $CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow$   
 (k)  $Na(s) + H_2O(l) \longrightarrow$   
 (l)  $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$   
 (m)  $LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$   
 (n)  $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow$

## Ejercicios integradores

- 22.91 ¿Qué presión del gas se genera cuando 0.500 g de  $XeO_3$  se descomponen totalmente en los elementos libres a  $30^\circ C$  en un volumen de 1.00 L?
- [22.92] Con base en los datos termoquímicos de la tabla 22.1 y del apéndice C, calcule las entalpías promedio del enlace Xe—F en  $XeF_2$ ,  $XeF_4$  y  $XeF_6$ , respectivamente. ¿Cuál es el significado de la tendencia de estas magnitudes?
- 22.93 El hidrógeno gaseoso tiene un valor calorífico mayor que el gas natural con base en la masa pero no con base en el volumen. Por consiguiente, el hidrógeno no compite con el gas natural como combustible que se debe transportar largas distancias por tubería. Calcule el calor de combustión del  $H_2$  y del  $CH_4$  (el principal componente del gas natural) (a) por mol de cada uno; (b) por gramo de cada uno; (c) por metro cúbico de cada uno a TPN. Suponga que un producto es  $H_2O(l)$ .
- 22.94 La solubilidad del  $Cl_2$  en 100 g de agua a TPN es de  $310 \text{ cm}^3$ . Suponga que se disuelve esta cantidad de  $Cl_2$  y que se equilibra como sigue:
- $$Cl_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons Cl^-(ac) + HClO(ac) + H^+(ac)$$
- Si la constante de equilibrio de esta reacción es de  $4.7 \times 10^{-4}$ , calcule la concentración de equilibrio del HClO que se forma.
- 22.95 El oxígeno disuelto presente en cualquier caldera a presión y temperatura elevadas puede ser extremadamente

corrosivo para sus partes metálicas. Se puede agregar hidracina, que es totalmente miscible con agua, para eliminar el oxígeno, pues reacciona con él y forma nitrógeno y agua. **(a)** Escriba la ecuación balanceada de la reacción entre hidracina gaseosa y oxígeno. **(b)** Calcule el cambio de entalpía concomitante a esta reacción. **(c)** El oxígeno del aire se disuelve en agua en proporción de 9.1 ppm a 20°C y al nivel del mar. ¿Cuántos gramos de hidracina se necesitan para eliminar todo el oxígeno de  $3.0 \times 10^4$  L de agua (el volumen de una alberca pequeña) en estas condiciones?

**22.96** Un método que se ha propuesto para eliminar el  $\text{SO}_2$  de los gases de combustión de las centrales termoeléctricas incluye su reacción con  $\text{H}_2\text{S}$  acuoso. El producto es azufre elemental. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada de la reacción. **(b)** ¿Qué volumen de  $\text{H}_2\text{S}$  a 27°C y 740 torr se necesitaría para eliminar el  $\text{SO}_2$  formado al quemar 1.0 ton de hulla que contiene 3.5% de S en masa? **(c)** ¿Qué masa de azufre elemental se produciría? Suponga que todas las reacciones alcanzan una eficiencia del 100%.

**22.97** La concentración máxima permisible de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  en el aire es de 20 mg por kilogramo de aire (20 ppm en masa). ¿Cuántos gramos de FeS tendrían que reaccionar con ácido clorhídrico para alcanzar esta concentración a 1.00 atm y 25°C en una habitación promedio que mide 2.7 m  $\times$  4.3 m  $\times$  4.3 m? (En estas condiciones, la masa molar del aire es de 29.0 g/mol.)

**22.98** Los calores estándar de formación de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$  son de -241.8, -20.17, +29.7 y +99.6 kJ/mol, respectivamente. Las entalpías necesarias para transformar los elementos en estado estándar en 1 mol de átomos gaseosos son de 248, 277, 227 y 197 kJ/mol de átomos de O, S, Se y Te, respectivamente. La entalpía de disociación del  $\text{H}_2$  es de 436 kJ/mol. Calcule las entalpías medias de los enlaces H—O, H—S, H—Se y H—Te y comente acerca de su tendencia.

**22.99** Cuando se extrae bromo de agua de mar, el agua se lleva primero a un pH de 3.5 y se trata luego con  $\text{Cl}_2$ . Suponga que se parte de  $1.00 \times 10^3$  L de agua de mar que tiene una densidad de 1.03 y un pH de 7.0 y que contiene 67 ppm de  $\text{Br}^-$ . Calcule cuántos gramos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se necesitan para ajustar el pH, y cuántos gramos de  $\text{Cl}_2$  se re-

quieran para tener un exceso de 15% con respecto a la cantidad que debe reaccionar con el  $\text{Br}^-$  para formar  $\text{Br}_2$ . Se ha empleado la hidracina como agente reductor para obtener metales. Con base en potenciales estándar de reducción, indique si los iones siguientes se pueden reducir al estado metálico con hidracina en condiciones estándar en disolución ácida: **(a)**  $\text{Fe}^{2+}$ ; **(b)**  $\text{Sn}^{2+}$ ; **(c)**  $\text{Cu}^{2+}$ ; **(d)**  $\text{Ag}^+$ ; **(e)**  $\text{Cr}^{3+}$ .

**22.101** Si el alunizador de las misiones lunares Apolo utiliza 4.0 toneladas de dimetilhidracina,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ , como combustible, ¿cuántas toneladas del oxidante  $\text{N}_2\text{O}_4$  se consumen en su reacción con ella? (La reacción produce  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .)

**22.102** Tanto la dimetilhidracina,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ , como la metilhidracina,  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ , se han usado como combustible para cohetes. Cuando se utiliza tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) como oxidante, los productos son  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ . Si la propulsión del cohete depende del volumen de los productos que se forman, ¿cuál de estas hidracinas sustituidas genera más propulsión por gramo de masa total de oxidante más combustible? [Suponga que ambos combustibles generan la misma temperatura y que se forma  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .]

**22.103** El carbono forma un óxido inestable poco usual de fórmula  $\text{C}_3\text{O}_2$ , llamado subóxido de carbono. El subóxido de carbono se prepara deshidratando con  $\text{P}_2\text{O}_5$  el ácido dicarboxílico llamado ácido malónico. **(a)** Escriba una ecuación balanceada de la formación de subóxido de carbono a partir de ácido malónico. **(b)** Sugiera una estructura de Lewis del  $\text{C}_3\text{O}_2$ . [Pista: La estructura de Lewis del ácido malónico sugiere cuáles átomos están unidos a cuáles otros.] **(c)** Con base en la información de la tabla 8.3, prediga las longitudes de los enlaces C—C y C—O del  $\text{C}_3\text{O}_2$ . **(d)** Dibuje la estructura de Lewis de un producto que podría obtenerse agregando 2 mol de  $\text{H}_2$  a 1 mol de  $\text{C}_3\text{O}_2$ .

**22.104** El nitruro de boro tiene una estructura semejante a la del grafito, con distancias de enlace B—N de 1.45 Å en las láminas y una separación de 3.30 Å entre láminas. A temperaturas elevadas el BN asume una forma semejante a la del diamante y más dura que éste. Racionalice la semejanza entre el BN y el carbono elemental.



## Ejercicios con el CD-ROM

**22.105** Cuando se enciende un globo lleno de hidrógeno, el hidrógeno y el oxígeno reaccionan de forma explosiva con formación de agua, como se muestra en el vídeo **Formación de agua (Formation of Water, eCapítulo 22.2)**. **(a)** ¿Es la formación de agua una reacción de oxidación-reducción? **(b)** Si su respuesta al inciso (a) es afirmativa, ¿reacciona el hidrógeno como agente oxidante o como agente reductor? **(c)** Ni el aire ni el hidrógeno puro son inflamables, pero las mezclas de ambos sí lo son, incluso de forma explosiva. Explique cómo se produce la explosión con el hidrógeno dentro de un globo.

**22.106** El vídeo **Propiedades físicas de los halógenos (Physical Properties of the Halogens, eCapítulo 22.4)** muestra tres de los halógenos e indica cuál es el estado físico de cada uno a temperatura ambiente. Dado que todos los halógenos son moléculas diatómicas no polares, explique, con base en las fuerzas intermoleculares, por qué los tres halógenos existen en tres estados diferentes a temperatura ambiente.

**22.107** **(a)** Vea el vídeo **El dióxido de carbono se comporta como ácido en agua (Carbon Dioxide Behaves as an Acid in Water, eCapítulo 22.5)** y escriba la ecuación de la formación

de ácido carbónico a partir de dióxido de carbono y agua. **(b)** Explique el significado del término *anhídrido ácido*. **(c)** ¿Cuál es el anhídrido ácido del ácido sulfúrico?

**22.108** Vea el vídeo **Reacciones con oxígeno (Reactions with Oxygen, eCapítulo 22.5)** y compare la combustión del azufre con la del fósforo blanco. **(a)** Con base en sus observaciones, ¿cuál de las reacciones tiene la mayor energía de activación? Explique su respuesta. **(b)** Con respecto a cada una de estas dos reacciones, dibuje un perfil de energía como el de la figura 14.15.

**22.109** El vídeo **Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno (Nitrogen Dioxide and Dinitrogen Tetroxide, eCapítulo 22.7)** muestra tres tubos de ensaye herméticamente cerrados que contienen mezclas de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ . **(a)** Escriba una ecuación correspondiente al equilibrio entre estas dos especies. **(b)** Con base en el vídeo, ¿cuál especie predomina a alta temperatura, y cuál a baja temperatura? **(c)** ¿Corresponde la ecuación que escribió usted en el inciso (a) a una reacción endotérmica o a una reacción exotérmica? Explique su razonamiento.

# Capítulo 23

## Metales y metalurgia

El oro se ha usado con fines artísticos desde hace muchos siglos. Esta obra de arte es la llamada Máscara Áurea de Agamenón, de Micenas, la cual se exhibe en el Museo Natural de Atenas, Grecia.



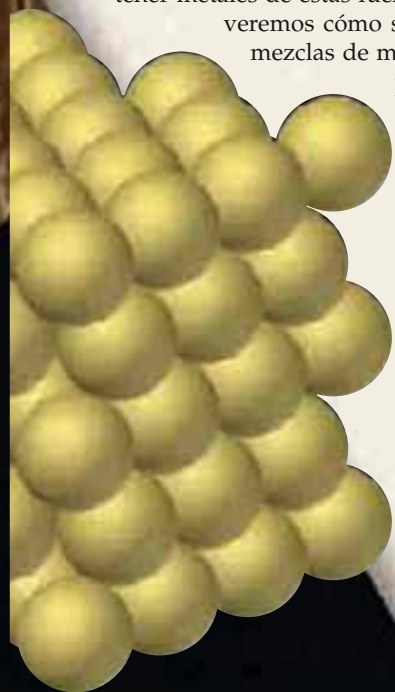
- 23.1** Presencia de los metales y su distribución en la naturaleza
- 23.2** Pirometalurgia
- 23.3** Hidrometalurgia
- 23.4** Electrometalurgia
- 23.5** El enlace metálico
- 23.6** Aleaciones
- 23.7** Metales de transición
- 23.8** Química de algunos metales de transición

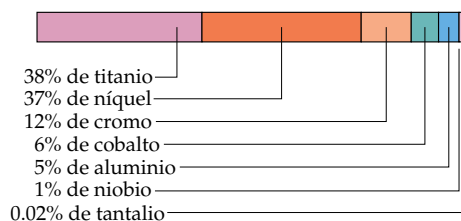
**EN EL CAPÍTULO 22** examinamos la química de los elementos no metálicos. En este capítulo enfocaremos nuestra atención en los metales. Los metales han desempeñado un papel importantísimo en el desarrollo de la civilización. La historia antigua se suele dividir en la Edad de Piedra, la Edad de Bronce y la Edad de Hierro, con base en la composición de las herramientas utilizadas en cada era. Las sociedades modernas dependen de una gran variedad de metales para fabricar herramientas, maquinaria y otros artículos. Los químicos y otros científicos han encontrado diversidad de usos, incluso para los metales menos abundantes, en su búsqueda de materiales que satisfagan las necesidades tecnológicas en continua evolución. Para ilustrar este punto, la figura 23.1 ► muestra la composición aproximada de un motor a reacción de alto rendimiento. Adviértase que el hierro, por largo tiempo el metal predominante en la tecnología, no está presente en una proporción significativa.

En este capítulo consideraremos las formas químicas en las que los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza, así como los medios que nos permiten obtener metales de estas fuentes. Examinaremos además los enlaces de los sólidos y veremos cómo se emplean en la tecnología moderna los metales y las mezclas de metales, llamadas *aleaciones*. Por último, estudiaremos específicamente las propiedades de los metales de transición. Como se verá, la química de los metales es variada e interesante.

### ► Lo que veremos ◀

- En primer término examinaremos la presencia de metales en la *litosfera*, y estudiaremos algunos de sus *minerales* comunes.
- La *metalurgia* es la tecnología de extracción de metales de sus fuentes naturales y de la preparación para su uso.
- Se estudia la *pirometalurgia*, esto es, la metalurgia a temperaturas elevadas, prestando una atención particular al hierro.
- Se analiza la *hidrometalurgia*, esto es, la extracción de metales por medio de disoluciones acuosas, prestando atención especial al aluminio.
- Se examina la *electrometalurgia*, que utiliza la electroquímica para reducir y refinar metales, enfocando la atención en el sodio, el aluminio y el cobre.
- Se repasan las propiedades físicas de los metales para luego explicarlas en términos de dos modelos del *enlace metálico*: el modelo de mar de electrones y el modelo de orbitales moleculares.
- Se describen distintos tipos de *aleaciones*: aleaciones en disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos.
- Se estudian las características generales de los *metales de transición*; se examinan sus propiedades físicas, configuraciones electrónicas, estados de oxidación y propiedades magnéticas.
- Por último, se examina la química de algunos metales de transición (Cr, Fe y Cu).





(a)



(b)

▲ **Figura 23.1** (a) Elementos metálicos que se emplean en la construcción de un motor a reacción. (b) Motor a reacción moderno.

## 23.1 Presencia de los metales y su distribución en la naturaleza

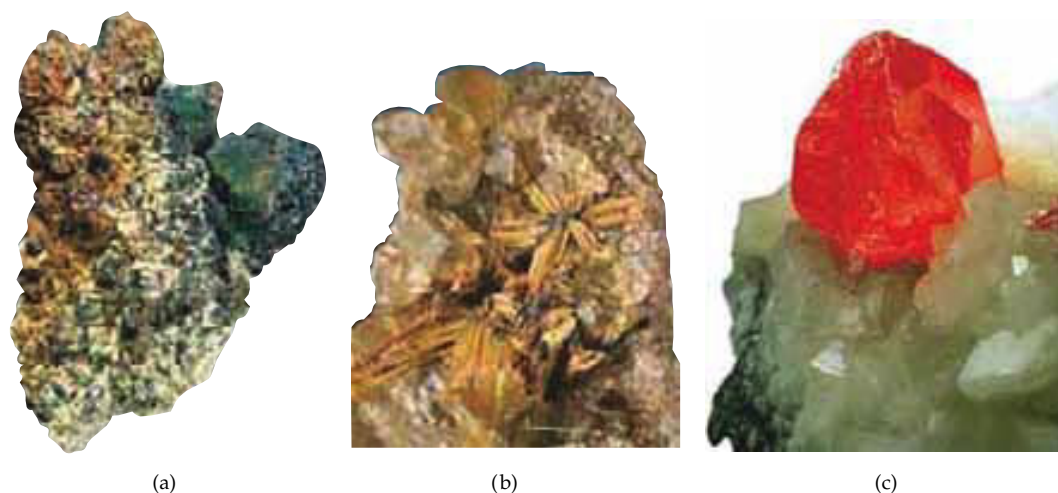
La parte de nuestro ambiente que constituye el suelo bajo nuestros pies se llama **litosfera**. La litosfera aporta todos los materiales que utilizamos como alimento, vestido, abrigo y entretenimiento. Aunque en su mayor parte la Tierra es sólida, sólo tenemos acceso a una pequeña región próxima a la superficie. En tanto que el radio de la Tierra es de 6370 km, la mina más profunda no penetra más allá de 4 km en el interior de la Tierra.

Muchos de los metales de más utilidad para nosotros no son particularmente abundantes en esa parte de la litosfera a la que tenemos acceso con facilidad. En consecuencia, la presencia natural y la distribución de depósitos *concentrados* de estos elementos suelen jugar un papel en la política internacional en la medida en que los países compiten por el acceso a estos materiales. Los depósitos que contienen metales en cantidades susceptibles de explotación económica se conocen como **menas**. Por lo regular, es preciso separar los compuestos o elementos deseados de una gran cantidad de material indeseable, para después tratarlos químicamente de modo que se puedan utilizar. Cada año se extraen alrededor de  $2.3 \times 10^4$  kg (23 toneladas) de materiales de la litosfera para sostener a cada habitante de un país como Estados Unidos. Debido a que se están agotando las fuentes más ricas de muchas sustancias, en el futuro probablemente será necesario tratar volúmenes mayores de materias primas de menor calidad. Por consiguiente, la extracción de los compuestos y elementos que necesitamos podría costar más en términos tanto de energía como de repercusiones ambientales.

### Minerales

A excepción del oro y de los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), casi todos los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza en compuestos inorgánicos sólidos llamados **minerales**. La tabla 23.1 ► presenta una lista de las principales fuentes de minerales de varios metales comunes, tres de los cuales se muestran en la figura 23.2 ►. Adviértase que los minerales se identifican con nombres comunes en vez de nombres químicos. Los nombres de los minerales adquieren, por lo regular, el de los lugares donde fueron descubiertos, la persona que los descubrió, o alguna característica como el color. Por ejemplo, el nombre *malaquita* proviene de la palabra griega *malache*, que es el nombre de un tipo de árbol cuyas hojas son del color del mineral.

En términos comerciales, las fuentes más importantes de metales son minerales de óxidos, sulfuros y carbonatos. Los minerales denominados silicatos (Sección 22.10) son muy abundantes, pero por lo general resultan difíciles de concentrar y reducir. Por consiguiente, la mayoría de los silicatos no son fuentes económicas de metales.



▲ **Figura 23.2** Tres minerales comunes: (a) calcopirita; (b) rutilo (en una matriz de cuarzo) y (c) cinabrio.

**TABLA 23.1** Principales fuentes minerales de algunos metales comunes

Metal	Mineral	Composición
Aluminio	Bauxita	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Cobre	Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$
	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Cromo	Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$
Estaño	Casiterita	$\text{SnO}_2$
Hierro	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Manganeso	Pirolusita	$\text{MnO}_2$
Mercurio	Cinabrio	$\text{HgS}$
Molibdeno	Molibdenita	$\text{MoS}_2$
Plomo	Galena	$\text{PbS}$
Titanio	Rutilo	$\text{TiO}_2$
	Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$
Zinc	Esfalerita	$\text{ZnS}$



Ejercicios con el CD-ROM  
Fuentes minerales de menas  
(Mineral Source of Mineral  
Ores)

## Metalurgia

La **metalurgia** es la ciencia y la tecnología de la extracción de metales de sus fuentes naturales y de su preparación para usos prácticos. Por lo común comprende varias etapas: (1) explotación de yacimientos, (2) concentración de la mena o alguna otra forma de preparación de ésta para tratamientos ulteriores, (3) reducción de la mena para obtener el metal libre, (4) refinación o purificación del metal y (5) mezclado del metal con otros elementos a fin de modificar sus propiedades. El producto de este último proceso es una *aleación*, esto es, un material metálico compuesto de dos o más elementos (Sección 23.6).

Una vez extraída la mena del yacimiento, por lo regular se tritura y se muele, y después se trata para concentrar el metal deseado. La etapa de concentración aprovecha las diferencias de propiedades entre el mineral y el material indeseable que lo acompaña, el cual se conoce como *ganga*. Por ejemplo, la mena de hierro cruda se enriquece y se le da forma de gránulos (Figura 23.3 ▶).



▲ **Figura 23.3** En esta mina de mena de hierro a cielo abierto de la Península Superior de Michigan, la mena cruda se concentra y se moldea en gránulos para el transporte.



Una vez concentrada la mena, se siguen diversos procedimientos químicos para obtener el metal en un estado de pureza idóneo. En las Secciones de la 23.2 a la 23.4 examinaremos algunos de los procesos metalúrgicos más comunes. Veremos que estas técnicas aplican muchos de los conceptos básicos que ya hemos estudiado en el texto.

## 23.2 Pirometalurgia

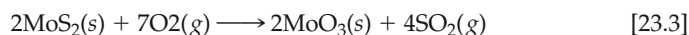
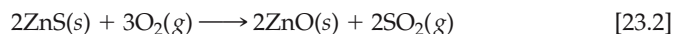
Un gran número de procesos metalúrgicos utiliza temperaturas elevadas para modificar el mineral químicamente y reducirlo a metal libre. El uso de calor para modificar o reducir el mineral se llama **pirometalurgia**. (*Piro* significa “a alta temperatura”.)

La **calcinación** es el calentamiento de una mena para provocar su descomposición y la eliminación del producto volátil. Este producto volátil podría ser, por ejemplo,  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ . Los carbonatos se suelen calcinar para expulsar  $\text{CO}_2$  y formar el óxido del metal. Por ejemplo,



Casi todos los carbonatos se descomponen con razonable rapidez a temperaturas de 400 a 500°C, aunque el  $\text{CaCO}_3$  requiere una temperatura de alrededor de 1000°C. La mayor parte de los minerales hidratados pierden  $\text{H}_2\text{O}$  a temperaturas del orden de 100°C a 300°C.

La **tostación** es un tratamiento térmico que favorece las reacciones químicas entre la mena y la atmósfera del horno. Este tratamiento puede dar lugar a la oxidación o la reducción, e ir acompañado de calcinación. Un importante proceso de tostación es la oxidación de menas de sulfuro, en la que el metal se transforma en el óxido, como en los ejemplos que siguen:



La mena de sulfuro de un metal menos activo, como el mercurio, se puede tostar para obtener el metal libre:



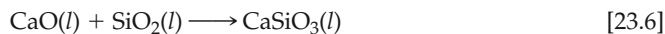
En muchos casos se puede obtener el metal libre empleando una atmósfera reductora durante la tostación. El monóxido de carbono crea una atmósfera de este tipo, y es frecuente su uso para reducir óxidos metálicos:



Sin embargo, este método de reducción no siempre es factible, en especial si los metales son activos, pues son difíciles de reducir.

La **fundición** es un proceso de fusión en el que los materiales formados en el curso de las reacciones químicas se separan en dos o más capas. La fundición suele implicar una etapa de tostación en el mismo horno. Dos tipos importantes de capas que se forman en los hornos de fundición son el metal fundido y la escoria. El metal fundido puede consistir casi en su totalidad de un solo metal, o bien ser una disolución de dos o más metales.

La **escoria** se compone principalmente de minerales de silicato fundidos, con aluminatos, fosfatos y otros compuestos iónicos. Se forma una escoria cuando un óxido metálico básico como el  $\text{CaO}$  reacciona a temperaturas elevadas con sílice fundida ( $\text{SiO}_2$ ):



Los procedimientos pirometalúrgicos pueden incluir no sólo la concentración y reducción de un mineral, sino además la refinación del metal. La **refinación** es el tratamiento de un producto metálico crudo, relativamente impuro, de un proceso metalúrgico para aumentar su pureza y definir mejor su composición. En ciertos casos

la meta del proceso de refinación es obtener el metal mismo en forma pura. Sin embargo, el objetivo también puede ser producir una mezcla de composición bien definida, como en la producción de aceros a partir de hierro crudo.



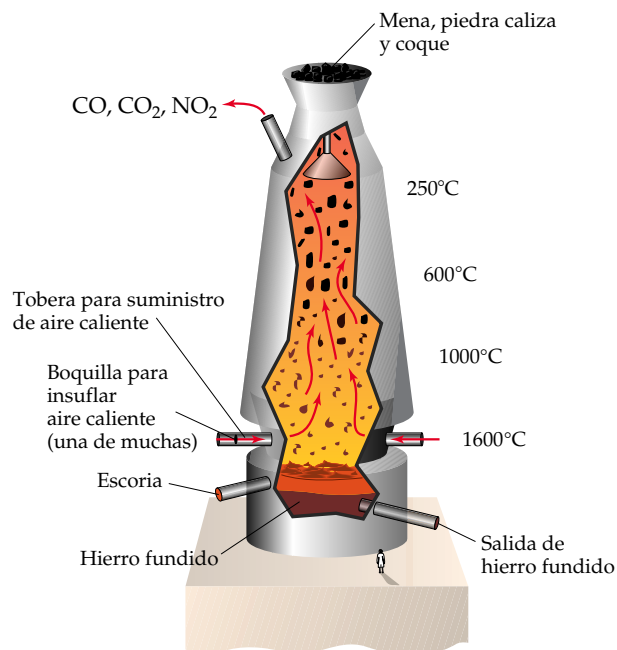
Ejercicios con el CD-ROM  
Termita  
(Thermite)

## Pirometalurgia del hierro

El proceso pirometalúrgico más importante es la reducción de hierro. Este metal está presente en muchos minerales, pero las fuentes más importantes son dos minerales de óxido de hierro: la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Conforme los depósitos de mayor calidad se han ido agotando, se ha recurrido a menas de menor calidad. La *taconita*, que consiste en sílice de grano fino con proporciones variables de hematita y magnetita, ha adquirido mayor importancia como la fuente de hierro de la cordillera de Mesabi al oeste del Lago Superior.

La reducción de óxidos de hierro se lleva a cabo en un *alto horno* como el que se ilustra en la figura 23.4 ▼. Un alto horno es, en esencia, un enorme reactor químico capaz de trabajar de manera continua. Los hornos más grandes tienen más de 60 m de altura y 14 m de ancho. Cuando trabajan a toda su capacidad, producen hasta 10,000 toneladas de hierro al día.

El alto horno se carga por la parte superior con una mezcla de mena de hierro, coque y piedra caliza. El coque es hulla tratada en ausencia de aire para expulsar sus componentes volátiles, y contiene de 85 a 90% de carbono. El coque sirve como combustible que produce calor al quemarse en la parte inferior del horno. Es además la fuente de los gases reductores  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ . La piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) sirve como fuente del óxido básico  $\text{CaO}$ , que reacciona con los silicatos y otros componentes de la mena para formar la escoria. El aire, que entra en el alto horno por la parte inferior luego de ser precalentado, es también una materia prima importante, pues se requiere para la combustión del coque. Para producir 1 kg de hierro crudo, llamado *hierro de arrabio*, se necesitan aproximadamente 2 kg de mena, 1 kg de coque, 0.3 kg de piedra caliza y 1.5 kg de aire.



◀ **Figura 23.4** Alto horno para la reducción de mena de hierro. Adviértanse las temperaturas crecientes conforme los materiales descienden por el horno.

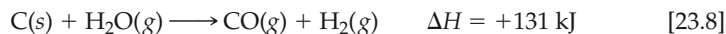


▲ **Figura 23.5** Vertido del hierro fundido para su transporte a un convertidor de oxígeno básico. Los fabricantes de acero convierten el hierro en acero agregando chatarra y otros metales como agentes de aleación.

En el horno el oxígeno reacciona con el carbono del coque y forma monóxido de carbono:

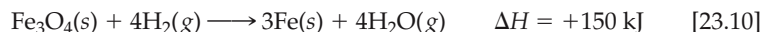


El vapor de agua presente en el aire también reacciona con el carbono y produce monóxido de carbono e hidrógeno:



La reacción del coque con oxígeno es exotérmica y aporta calor para el funcionamiento del horno, en tanto que su reacción con vapor de agua es endotérmica. Por tanto, la adición de vapor de agua al aire constituye un medio para regular la temperatura del horno.

En la parte superior del horno, la piedra caliza se descompone en  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ . Aquí mismo, además, el  $\text{CO}$  y el  $\text{H}_2$  reducen los óxidos de hierro. Por ejemplo, en el caso del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  las reacciones importantes son



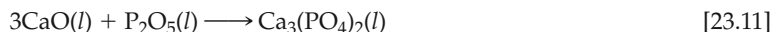
La reducción de otros elementos presentes en la mena también se lleva a cabo en las partes más calientes del horno, donde el carbono es el agente reductor principal.

El hierro fundido se acumula en la base del horno, como se muestra en la figura 23.4. Encima de él hay una capa de escoria fundida producto de la reacción del  $\text{CaO}$  con la sílice presente en la mena (Ecuación 23.6). La capa de escoria que cubre el hierro fundido ayuda a impedir que éste reaccione con el aire que entra. El horno se vacía periódicamente para drenar la escoria y el hierro fundido. El hierro producido en el horno se puede moldear en lingotes sólidos. La mayor parte, sin embargo, se utiliza directamente en la manufactura de acero. Para ello se transporta, aún en estado líquido, al taller siderúrgico (Figura 23.5 ◀). La producción de hierro de arrabio en altos hornos ha disminuido en años recientes debido a que existen otros procesos de reducción y al creciente uso de chatarra en la fabricación de acero. Con todo, los altos hornos son todavía un importante medio para reducir óxidos de hierro.

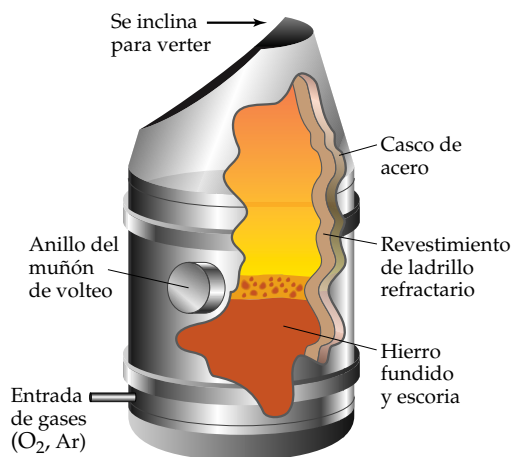
### Formación del acero

El acero es una aleación de hierro. La producción de hierro a partir de su mena es un proceso químico de reducción del cual se obtiene un hierro crudo con muchas impurezas indeseables. El hierro de alto horno contiene típicamente de 0.6 a 1.2% de silicio, de 0.4 a 2.0% de manganeso, y cantidades menores de fósforo y azufre. Además, hay una cantidad considerable de carbono disuelto. En la producción de acero estos elementos se eliminan por oxidación en un recipiente llamado *convertidor*. En la manufactura moderna de acero, el agente oxidante es  $\text{O}_2$  puro o diluido con argón. No se puede usar aire directamente como fuente de  $\text{O}_2$  porque el  $\text{N}_2$  reacciona con el hierro fundido para formar nitruro de hierro, que torna quebradizo el acero.

En la figura 23.6 ▶ se muestra una vista en corte transversal de un diseño de convertidor. En este convertidor se insufla  $\text{O}_2$  diluido con argón directamente en el metal fundido. El oxígeno reacciona exotérmicamente con el carbono, el silicio y muchas impurezas metálicas y reduce así la concentración de estos elementos en el hierro. El carbono y el azufre se expulsan en forma de  $\text{CO}$  y  $\text{SO}_2$  gaseosos, respectivamente. El silicio se oxida a  $\text{SiO}_2$  y se suma a la escoria que pudiese haber estado presente, desde el principio, en la fundición. Los óxidos metálicos reaccionan con el  $\text{SiO}_2$  y forman silicatos. La presencia de una escoria básica también es importante para eliminar el fósforo:



Casi todo el  $\text{O}_2$  insuflado en el convertidor se consume en las reacciones de oxidación. Vigilando la concentración de  $\text{O}_2$  en el gas que sale del convertidor es posible saber cuándo se ha completado prácticamente la oxidación. Normalmente toma alrededor de 20 min oxidar las impurezas presentes en el hierro. Una vez alcanzada la composición deseada, el contenido del convertidor se vierte en un gran cazo de



◀ **Figura 23.6** Convertidor para la refinación del hierro. Se insufla una mezcla de oxígeno y argón a través del hierro fundido y la escoria. El calor generado por la oxidación de las impurezas mantiene la mezcla en estado de fusión. Cuando se alcanza la composición deseada, se inclina el convertidor para verter su contenido.

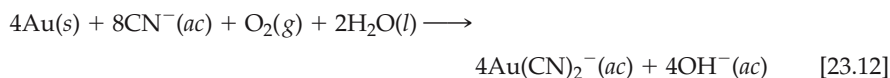
colada. Para producir aceros con diversas propiedades, se agregan los elementos necesarios para formar la aleación al cazo de colada que se está llenando. La mezcla todavía fundida se vierte en moldes, donde solidifica.

## 23.3 Hidrometalurgia

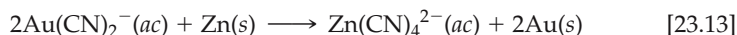
Los procesos pirometalúrgicos consumen grandes cantidades de energía y suelen ser fuentes de contaminación atmosférica, en especial por dióxido de azufre. En el caso de ciertos metales se han ideado otras técnicas en las que el metal se extrae de su mena por medio de reacciones acuosas. Estos procesos se conocen como **hidrometalurgia** (*hidro* significa “agua”).

El proceso hidrometalúrgico más importante es la **lixiviación**, en la cual el compuesto que contiene el metal deseado se disuelve de modo selectivo. Si el compuesto es soluble en agua, el agua misma es un agente de lixiviación idóneo. Es más común que el agente sea una disolución acuosa, de un ácido, base o sal. El proceso de disolución suele implicar la formación de un ion complejo. ∞ (Sección 17.5) Como ejemplo examinaremos la lixiviación del oro.

Como se comentó en el recuadro de “Una perspectiva más detallada” de la Sección 4.4, el oro metálico suele hallarse relativamente puro en la naturaleza. A medida que los depósitos concentrados de oro elemental se han agotado, las fuentes de menor calidad han adquirido mayor importancia. El oro de menas de baja calidad se concentra colocando la mena triturada sobre grandes planchas de concreto, donde se rocía con una disolución de NaCN. En presencia de  $\text{CN}^-$  y aire, el oro se oxida y forma el ion estable  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , que es soluble en agua:



Una vez que se ha lixiviado selectivamente de una mena, el ion metálico se precipita de la disolución en forma de metal libre o de un compuesto iónico insoluble. El oro, por ejemplo, se obtiene de su complejo de cianuro por reducción con polvo de zinc:

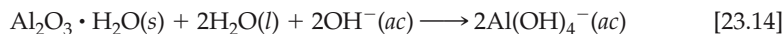


### Hidrometalurgia del aluminio

Entre todos los metales, el aluminio ocupa el segundo lugar después del hierro en términos de uso comercial. La producción mundial de aluminio es de alrededor de

$1.5 \times 10^{10}$  kg (15 millones de toneladas) anuales. La mena de aluminio más útil es la *bauxita*, en la que el Al se encuentra en forma de óxidos hidratados:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . El valor de  $x$  es variable, y depende del mineral en que esté presente en particular. Debido a que los depósitos de bauxita en Estados Unidos son limitados, este país importa la mayor parte de la mena que utiliza en la producción de aluminio.

Las impurezas principales presentes en la bauxita son  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es indispensable separar el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de estas impurezas antes de recuperar el metal por reducción electroquímica como se describe en la sección 23.4. El método que se emplea para purificar la bauxita, llamado **proceso Bayer**, es un procedimiento hidrometalúrgico. Primero, la mena se tritura y se muele, y después se digiere en una disolución acuosa concentrada de NaOH, de alrededor de 30% de NaOH en masa, a una temperatura comprendida entre 150 y 230°C. Se mantiene una presión suficiente, de hasta 30 atm, para impedir la ebullición. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se disuelve en esta disolución y forma el ion complejo aluminato,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ :



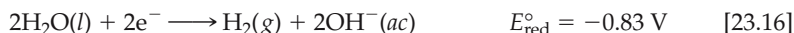
Los óxidos de hierro(III) no se disuelven en esta disolución fuertemente básica. Esta diferencia de comportamiento entre los compuestos de aluminio y los de hierro se debe a que el  $\text{Al}^{3+}$  es anfótero, no así el  $\text{Fe}^{3+}$ .  $\infty$  (Sección 17.5) Por consiguiente, la disolución de aluminato se puede separar por filtración de los sólidos que contienen hierro. A continuación se reduce el pH de la disolución, con lo cual precipita el hidróxido de aluminio.

Una vez filtrado, el precipitado de hidróxido de aluminio se calcina como preparativo para su electrorreducción a metal. La disolución recuperada de la filtración se concentra de nuevo para utilizarla otra vez. Esto se consigue calentando para evaporar agua de la disolución, un procedimiento que consume mucha energía y es la parte más costosa del proceso Bayer.

## 23.4 Electrometalurgia

Muchos procesos de reducción de menas metálicas o de refinación de metales se basan en la electrólisis.  $\infty$  (Sección 20.9) En conjunto, estos procesos se describen como **electrometalurgia**. Los procedimientos electrometalúrgicos se pueden diferenciar a grandes rasgos de acuerdo a que la electrólisis se aplique a una sal fundida o a una disolución acuosa.

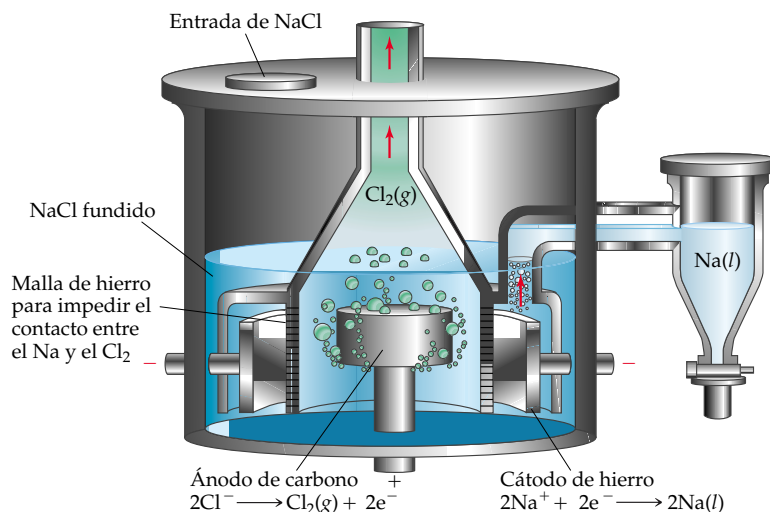
Los métodos electrolíticos son importantes para obtener los metales más activos, como sodio, magnesio y aluminio. Estos metales no se pueden obtener de soluciones acuosas porque el agua se reduce con más facilidad que los iones metálicos. Los potenciales estándar de reducción del agua, en condiciones tanto ácidas como básicas, son más positivos que los del  $\text{Na}^+$  ( $E_{\text{red}}^\circ = -2.71$  V),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $E_{\text{red}}^\circ = -2.37$  V) y  $\text{Al}^{3+}$  ( $E_{\text{red}}^\circ = -1.66$  V):



Para formar estos metales por reducción electroquímica, por tanto, es necesario emplear como medio una sal fundida, en la cual el ion metálico de interés es la especie que se reduce con más facilidad.

### Electrometalurgia del sodio

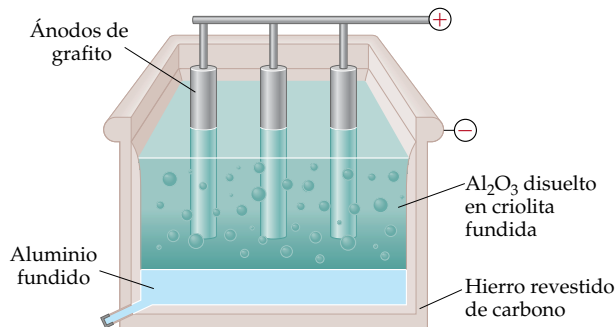
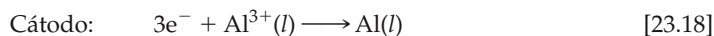
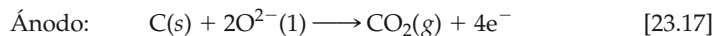
En la preparación comercial de sodio, se electroliza NaCl fundido en una celda de diseño especial llamada **celda de Downs**, la cual se ilustra en la figura 23.7  $\blacktriangleright$ . Se agrega cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para abatir el punto de fusión del NaCl, del punto de fusión normal de 804°C, a alrededor de 600°C. Se impide que el  $\text{Na}(\text{l})$  y el  $\text{Cl}_2(\text{g})$  producidos en la electrólisis entren en contacto y formen de nuevo NaCl. Además, es necesario evitar que el Na tenga contacto con oxígeno porque el metal se oxidaría rápidamente en las condiciones de alta temperatura de la reacción de la celda.



◀ **Figura 23.7** Celda de Downs para la producción comercial de sodio.

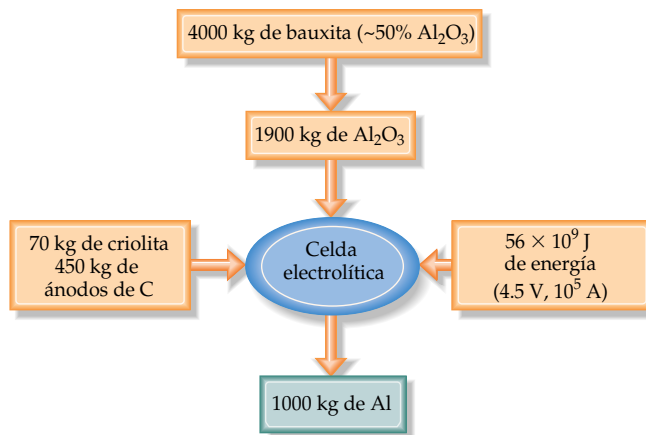
### Electrometalurgia del aluminio

En la sección 23.3 se analizó el proceso Bayer, por el cual se concentra la bauxita para producir hidróxido de aluminio. Cuando se calcina este concentrado a temperaturas de más de 1000°C, se forma óxido de aluminio anhidro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El óxido de aluminio anhidro funde a más de 2000°C. Esta temperatura es demasiado alta para usar el óxido como medio fundido durante la formación electrolítica de aluminio libre. El proceso electrolítico que se utiliza en escala comercial para producir aluminio se conoce como **proceso Hall**, así llamado en honor a su inventor, Charles M. Hall (véase el recuadro de “Una perspectiva más detallada” en esta sección). El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purificado se disuelve en criolita fundida (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), que tiene un punto de fusión de 1012°C y es un eficaz conductor de la corriente eléctrica. En la figura 23.8 ▼ se muestra un diagrama esquemático de la celda de electrólisis. Se emplean barras de grafito como ánodos, las cuales se consumen en el proceso electrolítico. Las reacciones de electrodo son las siguientes:



◀ **Figura 23.8** Celda electrolítica típica del proceso Hall para obtener aluminio metálico por reducción. Debido a que el aluminio fundido es más denso que la mezcla de criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el metal se acumula en el fondo de la celda.

► **Figura 23.9** Cantidades de bauxita, criolita, grafito y energía necesarias para producir 1000 kg de aluminio.



Ejercicios con el CD-ROM  
Electrólisis  
(Electrolysis)

En la figura 23.9 ▲ se resumen las cantidades de materias primas y de energía necesarias para producir 1000 kg de aluminio metálico a partir de bauxita por este procedimiento.

### Electrorrefinación del cobre

El cobre se utiliza extensamente para fabricar cables eléctricos y en otras aplicaciones en las que se aprovecha su gran conductividad eléctrica. El cobre crudo, que se obtiene normalmente por métodos pirometalúrgicos, no es apropiado para usarse en aplicaciones eléctricas porque las impurezas reducen considerablemente la conductividad del metal.

El cobre se purifica por electrólisis como se ilustra en la figura 23.11 ►. Grandes planchas de cobre crudo sirven como ánodos de la celda, en tanto que los cátodos son láminas delgadas de cobre puro. El electrolito es una disolución ácida de  $\text{CuSO}_4$ . La aplicación de un voltaje apropiado a los electrodos provoca la oxidación del cobre metálico del ánodo y la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  para formar cobre metálico en el cátodo. Esta estrategia es factible porque el cobre se oxida y se reduce con más facilidad que



### Una perspectiva más detallada Charles M. Hall

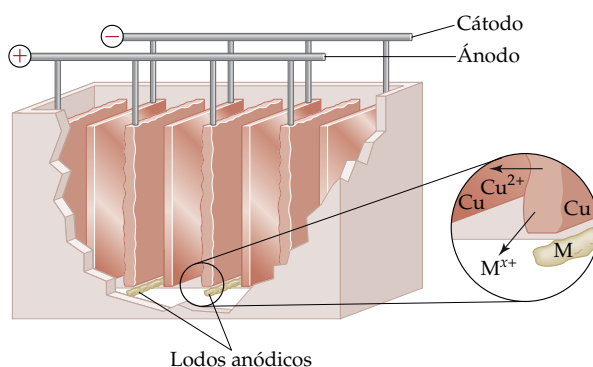
Charles M. Hall (Figura 23.10 ►) comenzó a trabajar en el problema de la reducción del aluminio aproximadamente en 1885, después de conocer por un profesor la dificultad que presenta la reducción de minerales de metales muy activos. Antes de la invención de su proceso electrolítico, el aluminio se obtenía por medio de una reducción química utilizando sodio o potasio como agente reductor. Debido a que el proceso era muy costoso, el aluminio metálico era muy caro. Todavía en 1852, el costo del aluminio era de 545 dólares la libra, mucho más alto que el del oro. Durante la exposición de París en 1855 se exhibía el aluminio como un metal raro, pese a ser el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre.

Hall, quien tenía 21 años cuando inició sus investigaciones, utilizó en sus estudios equipos hechos a mano y prestados, y un cobertizo de madera cercano a su casa era su laboratorio. Aproximadamente un año después consiguió resolver el problema de reducir el aluminio. Su procedimiento consistió en encontrar un compuesto iónico que se pudiera fundir para formar un medio conductor capaz de disolver el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero que no interfiriese las reacciones de electrólisis. La criolita,  $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ , mineral relativamente raro, que se encuentra en Groenlandia, satisfacía estos criterios. Irónicamente, Paul



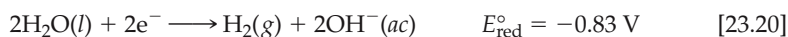
◀ **Figura 23.10** Charles M. Hall (1863–1914) en su juventud.

Héroult, quien tenía la misma edad que Hall, hizo el mismo descubrimiento aproximadamente en la misma época. Como resultado de las investigaciones de Hall y Héroult, la producción de aluminio en gran escala llegó a ser comercialmente factible, y el aluminio se convirtió en un metal común y muy conocido.



◀ **Figura 23.11** Celda electrolítica para refinación de cobre. A medida que los ánodos se disuelven, los cátodos sobre los que se deposita el metal puro aumentan de tamaño.

el agua. La facilidad relativa de reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  y del agua se aprecia al comparar sus potenciales estándar de reducción:



Las impurezas del ánodo de cobre incluyen plomo, zinc, níquel, arsénico, selenio, telurio y varios metales preciosos, entre ellos oro y plata. Las impurezas metálicas, más activas que el cobre, se oxidan fácilmente en el ánodo, pero no se depositan en el cátodo porque sus potenciales de reducción son más negativos que el del  $\text{Cu}^{2+}$ . En cambio, los metales menos activos no se oxidan en el ánodo, sino que se acumulan debajo del ánodo en forma de lodos que se recogen y se tratan para recuperar los metales valiosos. En Estados Unidos, los lodos anódicos de las celdas de refinación de cobre aportan una cuarta parte de la producción de plata y alrededor de una octava parte de la producción de oro.

### EJERCICIO TIPO 23.1

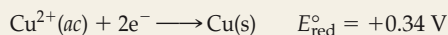
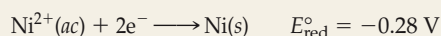
Una de las impurezas principales del cobre crudo que se somete a electrólisis es el níquel. ¿Qué le ocurre a este níquel durante el proceso electrolítico?

#### Solución

**Análisis:** Se pide predecir si el níquel se oxida en el ánodo y se reduce en el cátodo durante la electrorrefinación del cobre.

**Estrategia:** Es necesario comparar los potenciales estándar de reducción del  $\text{Ni}^{2+}$  y del  $\text{Cu}^{2+}$ . Cuanto más negativo es el potencial de reducción, con tanta menos facilidad se reduce el ion, pero el metal mismo se oxida con más facilidad. ∞ (Sección 20.4)

**Resolución:** El potencial estándar de reducción del  $\text{Ni}^{2+}$  es más negativo que el del  $\text{Cu}^{2+}$ :



En consecuencia, el níquel se oxida con más facilidad que el cobre, suponiendo condiciones estándar. Aunque no conocemos las condiciones estándar de la celda electrolítica, de cualquier modo es de esperar que el níquel se oxide preferentemente en el ánodo. Debido a que la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  se lleva a cabo con más dificultad que la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$ , el  $\text{Ni}^{2+}$  se acumula en la disolución electrolítica; en cambio, el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce en el cátodo. Al cabo de cierto tiempo es necesario regenerar la disolución electrolítica extrayendo las impurezas acumuladas de iones metálicos, como el  $\text{Ni}^{2+}$ .

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Otra impureza común del cobre es el zinc. Con base en los potenciales estándar de reducción, determine si el zinc se acumula en los lodos anódicos o en la disolución electrolítica durante la electrorrefinación del cobre.

**Respuesta:** Se encuentra en la disolución electrolítica porque el potencial estándar de reducción del  $\text{Zn}^{2+}$  es más negativo que el del  $\text{Cu}^{2+}$ .



## 23.5 El enlace metálico

En nuestro estudio de la metalurgia nos hemos limitado a analizar los métodos que se emplean para obtener metales en forma pura. La metalurgia también se ocupa de comprender las propiedades de los metales y en crear nuevos materiales útiles. Como en cualquier otra rama de la ciencia y de la ingeniería, nuestra capacidad para lograr adelantos va de la mano con nuestra comprensión de las propiedades fundamentales de los sistemas con los que trabajamos. En varias partes del texto nos hemos referido a las diferencias de comportamiento físico y químico entre los metales y los no metales. Consideremos ahora las propiedades que distinguen a los metales para luego relacionarlas con un modelo del enlace metálico.

### Propiedades físicas de los metales

Sin duda, todos hemos tenido en la mano en algún momento un trozo de alambre o un perno de hierro. Tal vez hasta hemos visto la superficie de un trozo de sodio metálico recién cortado. Estas sustancias, aunque distintas unas de otras, comparten ciertas semejanzas que nos permiten clasificarlas como metálicas. Una superficie metálica limpia tiene un lustre característico. Además, los metales que podemos manejar con las manos desnudas producen al tacto una sensación fría característica relacionada con su gran conductividad térmica. Los metales son asimismo muy buenos conductores de la electricidad; la corriente eléctrica fluye con facilidad a través de ellos. El flujo de corriente se lleva a cabo sin que los átomos se desplacen dentro de la estructura metálica y se debe al flujo de electrones en el interior del metal. Por lo regular, la conductividad térmica de un metal es paralela a su conductividad eléctrica. Por ejemplo, la plata y el cobre, que poseen las conductividades eléctricas más grandes entre los elementos, también presentan las máximas conductividades térmicas. Esta observación sugiere que los dos tipos de conductividad tienen el mismo origen en los metales, cuestión que analizaremos en breve.

Casi todos los metales son *malleables*, lo que significa que se pueden martillar para formar hojas delgadas, y *dúctiles*, es decir, se pueden estirar para formar alambres (Figura 23.12 ◀). Estas propiedades indican que los átomos son capaces de deslizarse unos con respecto a otros. Ni los sólidos iónicos ni los cristales de la mayoría de los compuestos covalentes presentan un comportamiento de esta índole. Típicamente, los sólidos de estos tipos son quebradizos y se fracturan con facilidad. Considérese, por ejemplo, la diferencia entre dejar caer un cubo de hielo y un bloque de aluminio metálico sobre un piso de concreto.

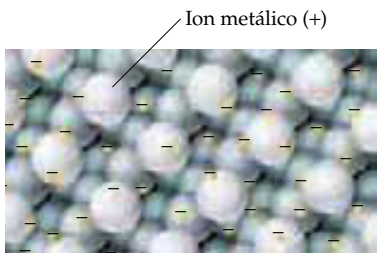
En su mayoría, los metales forman estructuras sólidas en las que los átomos están dispuestos en forma de esferas empaquetadas de forma compacta. El cobre, por ejemplo, posee una estructura cúbica de empaque compacto en la que cada átomo de cobre está en contacto con otros 12 átomos de cobre. ∞ (Sección 11.7) El número de electrones de valencia disponibles para formar enlaces es insuficiente para que un átomo de cobre forme un enlace de par electrónico con cada uno de sus vecinos. Si cada átomo de cobre ha de compartir sus electrones de enlace con todos sus vecinos, estos electrones deben ser capaces de desplazarse de una región de enlace a otra.

### Modelo de mar de electrones del enlace metálico

Un modelo muy sencillo que explica algunas de las características más importantes de los metales es el *modelo de mar de electrones*. En este modelo se representa el metal como una formación de cationes metálicos en un “mar” de electrones de valencia, como se ilustra en la figura 23.13 ◀. Los electrones están confinados al metal por efecto de las atracciones electrostáticas hacia los cationes, y se encuentran distribuidos de modo uniforme por toda la estructura. Sin embargo, los electrones son móviles, y ningún electrón individual está confinado a algún ion metálico en particular. Cuando se conecta un alambre metálico a los bornes de una batería, los electrones fluyen a través del metal hacia el borne positivo y entran en el metal desde la batería por el borne negativo. La gran conductividad térmica de los metales también se explica en función de la movilidad de los electrones, la cual permite que se transfiera con facilidad la energía cinética por todo el sólido. La capacidad de deformación de los metales (su maleabilidad y ductilidad) se explica por el hecho de que los átomos metálicos forman enlaces con muchos vecinos. Una redistribución de los electrones permite que el metal se adapte a los cambios de posición de los átomos, resultado de la nueva forma del metal.



▲ **Figura 23.12** La hoja de oro (izquierda) y el alambre de cobre (derecha) demuestran respectivamente la maleabilidad y ductilidad de los metales.



▲ **Figura 23.13** Ilustración esquemática del modelo de mar de electrones de la estructura electrónica de los metales. Cada esfera es un ion metálico con carga positiva.

TABLA 23.2 Puntos de fusión de algunos metales de transición

	Grupo 3B	Grupo 6B	Grupo 8B
Metal	Sc	Cr	Ni
Punto de fusión (°C)	1541	1857	1455
Metal	Y	Mo	Pd
Punto de fusión (°C)	1522	2617	1554
Metal	La	W	Pt
Punto de fusión (°C)	918	3410	1772

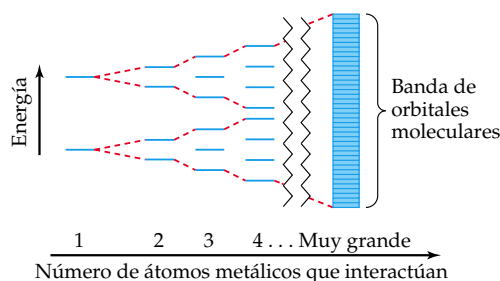
Sin embargo, el modelo de mar de electrones no explica satisfactoriamente todas las propiedades. Según el modelo, por ejemplo, la fortaleza de los enlaces entre átomos metálicos debería aumentar con el número de electrones de valencia, lo que daría por resultado una elevación correspondiente de los puntos de fusión. Los metales del grupo 6B (Cr, Mo, W), no obstante, que se hallan en el centro de los metales de transición, tienen los puntos de fusión más altos de sus respectivos periodos. Los puntos de fusión a uno y otro lado del centro de los metales de transición son más bajos (Tabla 23.2 ▲); esto implica que la fortaleza del enlace metálico aumenta primero con el número de electrones y luego disminuye. Se observan tendencias semejantes en otras propiedades físicas de los metales, como el calor de fusión, la dureza y el punto de ebullición.


Para explicar algunas de las propiedades físicas de los metales es necesario un modelo más refinado que el de mar de electrones para describir el enlace metálico. Se obtiene un mejor modelo aplicando los conceptos de la teoría de orbitales moleculares a los metales. ∞ (Secciones 9.7 y 9.8)

### Modelo de orbitales moleculares para los metales

Al estudiar la estructura de moléculas como la del benceno, vimos que en ciertos casos los electrones están deslocalizados, o distribuidos, en varios átomos. ∞ (Sección 11.8) Se puede pensar en el enlazamiento de los metales de un modo análogo. Los orbitales de valencia de un átomo metálico se traslapan con los de varios de sus vecinos más próximos, los que, a su vez, se superponen con orbitales atómicos de otros átomos.

En la sección 9.7 vimos que el traslape de orbitales moleculares da lugar a la formación de orbitales moleculares. El número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos que se traslapan. En un metal, el número de orbitales atómicos que interactúan o se traslapan es muy grande; por tanto, el número de orbitales moleculares también es muy grande. La figura 23.14 ▼ muestra de forma esquemática lo que ocurre cuando un número creciente de átomos metálicos se junta para formar orbitales moleculares. Al producirse el traslape de orbitales atómicos, se forman combinaciones de orbitales moleculares de enlace y de antienlace. Las energías de estos orbitales moleculares se encuentran en intervalos, separados por espacios pequeños, en la gama de energía entre los orbitales de más alta y de más baja energía. En consecuencia, la interacción de todos los orbitales atómicos de valencia de cada átomo metálico con los orbitales de los átomos metálicos adyacentes da origen a un número enorme de orbitales moleculares que se extienden por toda la estructura del metal. Las diferencias de energía entre estos orbitales metálicos son tan pequeñas que, para todo propósito práctico, cabe pensar que los orbitales forman una *banda* continua de estados energéticos permisibles, la cual se conoce como *banda de energía*, como se muestra en la figura 23.14.



 Ejercicios con el CD-ROM  
El enlace metálico  
(Metallic Bonding)

◀ **Figura 23.14** Ilustración esquemática de cómo aumenta el número de orbitales moleculares y cómo disminuyen sus diferencias de energía a medida que aumenta el número de átomos que interactúan. En los metales, estas interacciones forman una *banda* casi continua de orbitales moleculares deslocalizados en toda la red metálica. El número de electrones disponibles no llena en su totalidad estos orbitales.



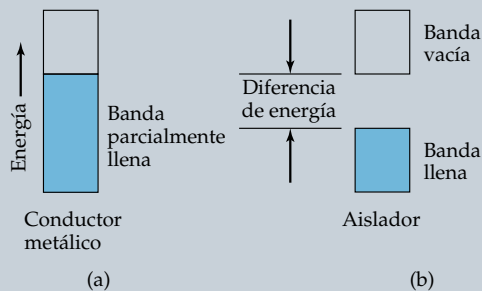
## Una perspectiva más detallada Aislantes y semiconductores

Un sólido presenta carácter metálico porque tiene una banda de energía parcialmente llena, como se muestra en la figura 23.15(a) ▼; hay más orbitales moleculares en la banda que los necesarios para alojar todos los electrones de enlace de la estructura. Por consiguiente, un electrón excitado puede pasar fácilmente al orbital cercano más alto. Sin embargo, en ciertos sólidos, como por ejemplo el diamante, los electrones llenan en su totalidad los niveles permisibles de una banda. Cuando se aplica la teoría de orbitales moleculares al diamante, por tanto, se encuentra que las bandas de energías permisibles son como se muestra en la figura 23.15(b). Los orbitales atómicos 2s y 2p del carbono se combinan para formar dos bandas de energía, cada una de las cuales da cabida a cuatro electrones por átomo de carbono. Una de ellas está totalmente llena de electrones, y la otra se halla vacía. Hay una gran diferencia de energía entre las dos bandas. Debido a que no hay un orbital desocupado fácilmente disponible, en el cual puedan introducirse los electrones de mayor energía al

aplicar un potencial eléctrico, el diamante es mal conductor. Los sólidos en los que las bandas de energía están o bien totalmente llenas o vacías, son *aislantes* eléctricos.

La estructura electrónica del silicio y del germanio es como la del diamante. Sin embargo, la diferencia de energía entre las bandas llenas y las vacías disminuye al pasar del carbono (diamante) al silicio y al germanio, como se ve en la tabla 23.3 ▼. En el caso del silicio y del germanio, la diferencia de energía es lo suficientemente pequeña como para que, a las temperaturas ordinarias, unos pocos electrones tengan la energía suficiente para saltar de la banda llena (llamada *banda de valencia*) a la banda vacía (*banda de conducción*). En consecuencia, hay algunos orbitales vacíos en la banda de valencia, y esto hace posible la conductividad eléctrica. Los electrones de la banda de energía superior también sirven como portadores de corriente eléctrica. Por tanto, el silicio y el germanio son *semiconductores*, esto es, sólidos cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de los metales y la de los aislantes. Otras sustancias, como el arseniuro de galio (GaAs), también se comportan como semiconductores.

La conductividad eléctrica de un semiconductor o de un aislante se puede modificar agregando pequeñas cantidades de otras sustancias. Este proceso, llamado *dopaje* (adulteración) ocasiona que el sólido tenga un número demasiado pequeño o demasiado grande



▲ **Figura 23.15** Los conductores metálicos tienen bandas de energía parcialmente llenas, como se muestra en (a). Los aisladores tienen bandas de energía llenas y vacías, como en (b).

**TABLA 23.3** Diferencias de energía en el diamante, silicio y germanio

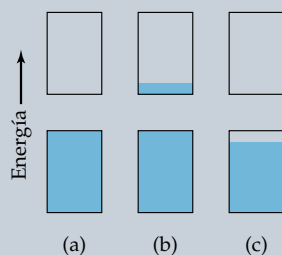
Elemento	Diferencia de energía (kJ/mol)
C	502
Si	100
Ge	67

Los electrones disponibles para formar enlaces metálicos no llenan en su totalidad los orbitales moleculares disponibles; podemos pensar en la banda de energía como en un recipiente de electrones parcialmente lleno. El llenado incompleto de la banda de energía da origen a las propiedades metálicas características. Los electrones de orbitales próximos a la parte superior de los niveles ocupados requieren muy poca aportación de energía para ser “promovidos” a orbitales de energía aún mayor, que están vacíos. Bajo la influencia de cualquier fuente de excitación, como un potencial eléctrico aplicado o una aportación de energía térmica, los electrones se mudan a niveles que estaban vacantes y quedan así en libertad para desplazarse por toda la red, y a esto se debe entonces la conductividad eléctrica y térmica.

El modelo de orbitales moleculares explica sin dificultad las tendencias de las propiedades de los metales de transición, como el punto de fusión (Tabla 23.2). Consulte la descripción de orbitales moleculares de las moléculas diatómicas del segundo periodo. ∞ (Sección 9.8) La mitad de los orbitales moleculares eran de enlace, y la otra mitad, de antienlace. Al avanzar a lo ancho del periodo, el orden de enlace aumenta en general hasta el N<sub>2</sub>, punto en el que comienza a disminuir. Esta tendencia se presenta porque el N<sub>2</sub> posee el número apropiado de electrones para llenar en su totalidad los orbitales moleculares de enlace, dejando vacíos al mismo tiempo los orbitales moleculares de antienlace de mayor energía.

De igual manera, los estados energéticos que dan origen a la banda de los metales de transición se pueden dividir, a grandes rasgos, en dos tipos: los estados de menor energía resultantes de las interacciones enlazantes metal-metal, y los de mayor energía, que son producto de las interacciones antienlazantes metal-metal. Los metales del grupo 6B (Cr, Mo, W) poseen el número correcto de electrones para llenar la porción de la banda de energía que es resultado de interacciones enlazantes metal-metal

de electrones para llenar las bandas de valencia. Considérese lo que le ocurre al silicio cuando se le agrega una pequeña cantidad del fósforo u otro elemento del grupo 5A. Los átomos de fósforo toman el lugar de los átomos de silicio en puntos al azar de la estructura. Sin embargo, el fósforo posee cinco electrones de capa de valencia por átomo, en comparación con los cuatro del silicio. No hay espacio para estos electrones adicionales en la banda de valencia; por tanto, deben ocupar la banda de conducción, como se ilustra en la figura 23.16 ▼. Estos electrones de mayor energía tienen acceso a muchos orbitales desocupados dentro de la banda de energía en la que se alojan, y sir-



▲ **Figura 23.16** Efecto del dopaje en la ocupación de los niveles energéticos permisibles del silicio. (a) *Silicio puro*. Los electrones de la capa de valencia llenan exactamente la banda de energía permisible de menor energía. (b) *Silicio dopado con fósforo*. Los electrones en exceso ocupan los orbitales de más baja energía en la banda de mayor energía de las energías permisibles. Estos electrones conducen la corriente. (c) *Silicio dopado con galio*. No hay electrones suficientes para ocupar totalmente los orbitales de la banda permisible de menor energía. La presencia de orbitales desocupados en esta banda permite el flujo de corriente.

ven como portadores de corriente eléctrica [Figura 23.16(b)]. El silicio dopado con fósforo de esta manera se describe como un semiconductor *de tipo n*, porque este dopaje introduce cargas negativas adicionales (electrones) en el sistema.

Si se dopa el silicio con un elemento del grupo 3A, como el galio, los átomos de Ga que sustituyen al silicio tienen un electrón menos para satisfacer el enlace con los cuatro átomos de silicio vecinos. En consecuencia, la banda de valencia no se llena totalmente, como se ilustra en la figura 23.16(c). Al aplicar un campo, los electrones pasan de los orbitales moleculares ocupados a los pocos que están vacíos en la banda de valencia. Un semiconductor formado dopando silicio con un elemento del grupo 3A se describe como un semiconductor *de tipo p* porque esta adulteración crea vacantes electrónicas que se pueden concebir como huecos positivos en el sistema. La industria electrónica moderna se basa en el uso de circuitos integrados formados de silicio o germanio dopado con diversos elementos para crear las características electrónicas deseadas (Figura 23.17 ▼).



◀ **Figura 23.17** Los semiconductores hacen posible una formidable miniaturización de los dispositivos electrónicos, como lo ilustra esta computadora de mano.

y dejar vacíos los orbitales de antienlace metal-metal. Los metales con un número menor de electrones que los metales del grupo 6B tienen menos orbitales de enlace metal-metal ocupados. Los metales con un número mayor de electrones que los metales del grupo 6B tienen más orbitales de antienlace metal-metal ocupados. En ambos casos los enlaces metal-metal deben ser más débiles que los de los metales del grupo 6B, de acuerdo con las tendencias de punto de fusión y de otras propiedades. Otros factores además del número de electrones (por ejemplo, el radio atómico, la carga nuclear y la estructura de empaquetamiento específica del metal) también desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de los metales.

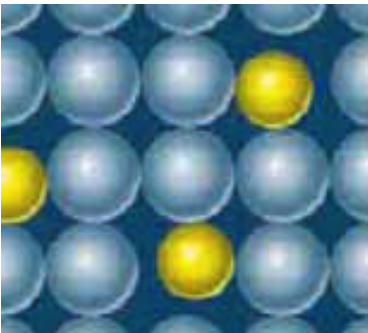
El modelo de orbitales moleculares del enlace metálico (o *teoría de bandas*, como también se le llama) no es tan diferente del modelo de mar de electrones en algunos aspectos. En ambos modelos los electrones tienen libertad para moverse por todo el sólido. Sin embargo, el modelo de orbitales moleculares es más cuantitativo que el sencillo modelo de mar de electrones, de modo que muchas propiedades de los metales se explican mediante cálculos de mecánica cuántica con base en la teoría de orbitales moleculares.

## 23.6 Aleaciones

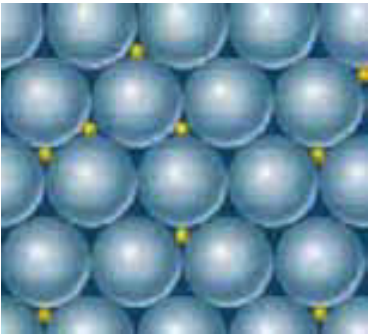
Una **aleación** es un material que contiene más de un elemento y presenta las propiedades características de los metales. La aleación de metales tiene gran importancia porque es uno de los medios principales para modificar las propiedades de los elementos metálicos puros. Por ejemplo, en casi todos los usos ordinarios del hierro intervienen aleaciones. Por otra parte, el oro puro es demasiado blando para ser usado

TABLA 23.4 Algunas aleaciones comunes

Elemento primario	Nombre de la aleación	Composición en masa	Propiedades	Usos
Bismuto	Metal de Wood	50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd	Bajo punto de fusión (70°C)	Fusibles, rociadores automáticos
Cobre	Latón amarillo	67% Cu, 33% Zn	Dúctil, se puede pulir	Artículos de ferretería
Hierro	Acero inoxidable	80.6% Fe, 0.4% C, 18% Cr, 1% Ni	Resiste la corrosión	Cubiertos de mesa
Plata	Plata de ley	92.5% Ag, 7.5% Cu	Superficie brillante	Cubiertos de mesa
	Amalgama dental	70% Ag, 18% Sn, 10% Cu, 2% Hg	Fácil de trabajar	Empastes dentales
Plomo	Soldadura de plomero	67% Pb, 33% Sn	Bajo punto de fusión (275°C)	Uniones para soldar



(a)



(b)

▲ **Figura 23.18** Aleaciones (a) de sustitución y (b) intersticiales. Las esferas azules representan el metal huésped; las esferas amarillas representan los demás componentes de la aleación.

en joyería; en cambio, las aleaciones de oro y cobre son muy duras. El oro puro se describe como de 24 quilates; la aleación común que se usa en joyería es de 14 quilates, lo que significa que contiene 58% de oro ( $\frac{14}{24} \times 100\%$ ). La aleación puede ser amarilla o blanca, según los elementos que se agreguen. En la tabla 23.4 ▲ se muestran algunos otros ejemplos de aleaciones.

Las aleaciones se clasifican como aleaciones en disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos. Las **aleaciones en disolución** son mezclas homogéneas en las que los componentes están dispersos al azar y de modo uniforme. Los átomos de soluto pueden introducirse en posiciones normalmente ocupadas por átomos de disolvente, en cuyo caso forman *aleaciones de sustitución*, o bien ocupar los intersticios o “huecos” entre los átomos de disolvente y formar así una *aleación intersticial*. La figura 23.18 ◀ muestra diagramas de ambos tipos.

Se forman aleaciones de sustitución cuando los dos componentes metálicos tienen radios atómicos y características de enlazamiento químico semejantes. Por ejemplo, la plata y el oro forman una aleación de este tipo en toda la gama de composiciones posibles. Cuando los radios de los dos metales difieren en más de un 15%, la solubilidad es más limitada.

Para que se forme una aleación intersticial, el componente presente en las posiciones intersticiales entre átomos de disolvente debe tener un radio covalente mucho más pequeño que los átomos de disolvente. El elemento intersticial típico es un no metal que se enlaza a los átomos vecinos. La presencia de los enlaces adicionales creados por el componente intersticial aumenta la dureza y resistencia y reduce la ductilidad de la red metálica. Por ejemplo, el acero es una aleación de hierro que contiene hasta 3% de carbono. El acero es mucho más duro y resistente que el hierro puro. Los *aceros dulces* contienen menos de 0.2% de carbono; son maleables y dúctiles y se usan para fabricar cables, clavos y cadenas. Los *aceros medianos* contienen de 0.2 a 0.6% de carbono; son más tenaces que los aceros dulces y con ellos se fabrican vigas y rieles. El *acero al alto carbono*, que se usa en la manufactura de cuchillería, herramientas y resortes, contiene de 0.6 a 1.5% de carbono. En todos estos casos se pueden agregar otros elementos para formar *aceros de aleación*. Se agrega vanadio y cromo para impartir resistencia física y aumentar la resistencia a la fatiga y a la corrosión. Por ejemplo, un acero para rieles que se usa en Suecia en las vías que soportan pesados transportes de minerales contiene 0.7% de carbono, 1% de cromo y 0.1% de vanadio.

Una de las aleaciones de hierro más importante es el acero inoxidable, que contiene alrededor de 0.4% de carbono, 18% de cromo y 1% de níquel. El cromo se obtiene por reducción con carbono de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) en un horno eléctrico. El producto de la reducción es *ferrocromo* ( $\text{FeCr}_2$ ), el cual se agrega en la cantidad apropiada al hierro fundido que sale del convertidor para alcanzar la composición deseada del acero. La proporción de elementos presentes en el acero puede variar entre límites muy amplios, lo que permite impartir diversas propiedades físicas y químicas específicas a los materiales.

En las **aleaciones heterogéneas** los componentes no se hallan dispersos de modo uniforme. Por ejemplo, en la forma de acero conocida como perlita, dos fases distintas, una de hierro prácticamente puro y la otra del compuesto  $\text{Fe}_3\text{C}$ , conocido como cementita, están presentes en capas alternativas. En general, las propiedades de las aleaciones heterogéneas dependen no sólo de la composición, sino además de la manera

como se forma el sólido a partir de la mezcla fundida. Un enfriamiento rápido da origen a propiedades claramente distintas de las que se obtienen por enfriamiento lento.

### Compuestos intermetálicos

Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones homogéneas con propiedades y composición definidas. Por ejemplo, el cobre y el aluminio forman un compuesto,  $\text{CuAl}_2$ , conocido como duraluminio. Los compuestos intermetálicos desempeñan muchas funciones importantes en la sociedad moderna. El compuesto intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Al}$  es un componente importante de los motores de reacción para avión debido a su resistencia y baja densidad. Las navajas de rasurar se suelen recubrir de  $\text{Cr}_3\text{Pt}$ , que aumenta la dureza y permite que la navaja conserve su filo más tiempo. El compuesto  $\text{Co}_5\text{Sm}$  se utiliza en los imanes permanentes de los audífonos ligeros (Figura 23.19 ►) debido a su gran fuerza magnética por unidad de peso.



▲ **Figura 23.19** Interior de unos audífonos ligeros. El dispositivo puede ser pequeño gracias al magnetismo intenso de la aleación de  $\text{Co}_5\text{Sm}$  que se utiliza.



### Una perspectiva más detallada Aleaciones con memoria de forma

En 1961 un ingeniero naval, William J. Buechler, hizo un inesperado y afortunado descubrimiento. En su búsqueda del mejor metal para fabricar conos de punta de misil, probó muchas aleaciones metálicas. Una de ellas, un compuesto intermetálico de níquel y titanio,  $\text{NiTi}$ , se comportaba de modo muy extraño. Cuando Buechler golpeaba el metal frío, se producía un ruido sordo. En cambio, cuando golpeaba el metal a una temperatura más alta, éste resonaba como campana. Buechler sabía que el modo como se propaga el sonido en un metal guarda relación con su estructura metálica. Era evidente que la estructura de la aleación de  $\text{NiTi}$  había cambiado al subir su temperatura. A fin de cuentas, resultó que Buechler había descubierto una aleación con memoria de forma.

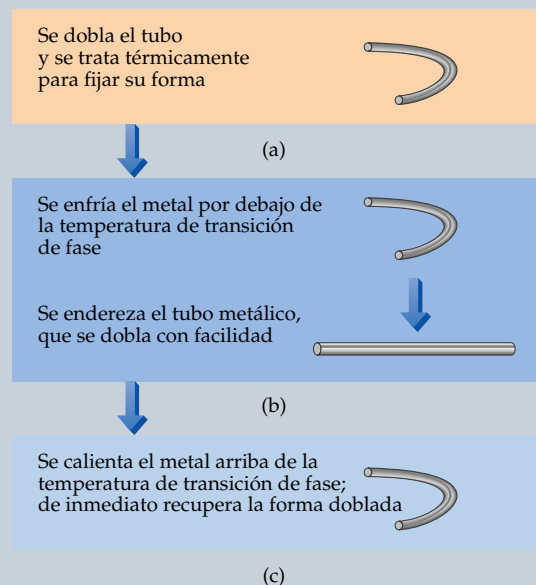
Los metales y las aleaciones metálicas se componen de muchas regiones cristalinas diminutas (*crystalitos*). Cuando se imparte cierta forma a un metal a temperatura elevada, se obliga a los crystalitos a acomodarse de un modo específico unos con respecto a otros. Cuando un metal normal se enfría, los crystalitos quedan “asegurados” en su lugar por los enlaces que existen entre ellos. Cuando más tarde se dobla el metal, en ocasiones los esfuerzos resultantes son elásticos, como en un resorte. Con frecuencia, sin embargo, el metal simplemente se deforma (v. gr., cuando se dobla un clavo o se arruga una hoja de papel de aluminio). En estos casos la flexión debilita los enlaces que ligan los crystalitos unos con otros, y luego de repetir la flexión varias veces, el metal se rompe.

En una aleación con memoria de forma, los átomos pueden existir en dos formas de enlace, las cuales representan dos fases de estado sólido diferentes. ∞ (Sección 11.7) La fase de más alta temperatura tiene enlaces fuertes y fijos entre los átomos de los crystalitos. En cambio, la fase de temperatura más baja es muy flexible con respecto a la disposición de los átomos unos con respecto a otros. Por tanto, cuando se deforma el metal a baja temperatura, los esfuerzos de la deformación son absorbidos *dentro* de los crystalitos, mediante cambios en la red atómica. En la fase de más alta temperatura, en cambio, la red atómica es rígida, y los esfuerzos debidos a la flexión son absorbidos por los enlaces entre crystalitos, como en un metal normal.

Para comprender cómo se comporta un metal con memoria de forma, supóngase que se dobla una barra de aleación de  $\text{NiTi}$  en forma de semicírculo [Figura 23.20(a) ►] y luego se calienta a alrededor de  $500^\circ\text{C}$ . Después se enfría el metal abajo de la temperatura de transición del cambio de fase a la forma flexible de baja temperatura. Aunque el metal frío conserva su forma semicircular, como en la fi-

gura 23.20(b), ahora es muy flexible y se puede enderezar o doblar de otra forma con facilidad. Cuando más tarde se calienta el metal y éste pasa por el cambio de fase a la fase “rígida”, “recuerda” su forma original y la recupera de inmediato como se muestra en la figura 23.20(c).

Son muchos los usos que se pueden dar a estas aleaciones con memoria de forma. A un aparato de ortodoncia, por ejemplo, se le imparte a alta temperatura la forma curva que se desea sigan los dientes. Después, a baja temperatura, cuando el metal es flexible, se moldea de modo que se ajuste a la boca del paciente que va a utilizarlo. Cuando se inserta el aparato en la boca y se calienta a la temperatura del cuerpo, el metal pasa a la fase rígida y ejerce una fuerza contra los dientes al tratar de recuperar su forma original. Los metales con memoria de forma también se usan en válvulas de cierre accionadas por calor para tuberías de procesos industriales, las cuales no necesitan una fuente externa de energía. Insertados en la cara de un palo de golf, se dice que los metales con memoria de forma impartan más efecto a la pelota y permiten controlar mejor el palo.



▲ **Figura 23.20** Ilustración del comportamiento de una aleación con memoria de forma.

Estos ejemplos ilustran algunas proporciones poco usuales de combinación de elementos. Nada de lo que hemos expuesto aquí hasta ahora nos llevaría a predecir tales composiciones. Entre los muchos problemas fundamentales aún sin resolver en química está el de idear un buen modelo teórico para predecir la estequiometría de los compuestos intermetálicos.

## 23.7 Metales de transición

Muchos de los metales más importantes para la sociedad moderna son metales de transición. Estos metales, que ocupan el bloque *d* de la tabla periódica (Figura 23.21 ▼), incluyen elementos tan conocidos como el cromo, el hierro, el níquel y el cobre. También incluyen elementos menos conocidos que han llegado a desempeñar importantes papeles en la tecnología moderna, como los que contiene el motor de reacción de alto rendimiento que se muestra en la figura 23.1. En esta sección examinaremos algunas de las propiedades físicas y químicas de los metales de transición.

### Propiedades físicas

En la tabla 23.5 ▼ se reseñan varias propiedades físicas de los elementos de la primera serie de transición. Algunas de ellas, como la energía de ionización y el radio atómico, son características de los átomos aislados. Otras, como la densidad y el punto de fusión, son características del metal sólido.

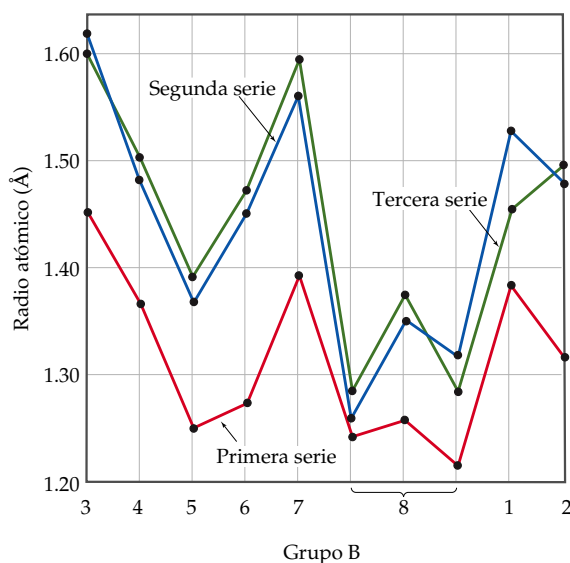
Las propiedades atómicas varían de modo semejante a lo largo de cada serie. Adviértase, por ejemplo, que los radios atómicos de enlace de metales de transición que se muestran en la figura 23.22 ► presentan el mismo patrón en las tres series. La tendencia de los radios atómicos es compleja porque es resultado de varios factores, algunos de los cuales influyen en sentidos opuestos. En general, sería de esperar que el radio atómico disminuyese de forma continua de izquierda a derecha a lo largo de la serie de transición debido a la creciente carga nuclear que experimentan los elec-

▼ **Figura 23.21** Los metales de transición son los elementos que ocupan el bloque *d* de la tabla periódica.

		3B	4B	5B	6B	7B	8B				1B	2B							
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30								
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn								
		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48								
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd								
		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80								
		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg								

**TABLA 23.5** Propiedades de los elementos de la primera serie de transición

Grupo:	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento:	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Configuración electrónica	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Primera energía de ionización (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Radio atómico de enlace (Å)	1.44	1.36	1.25	1.27	1.39	1.25	1.26	1.21	1.38	1.31
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.0	4.5	6.1	7.9	7.2	7.9	8.7	8.9	8.9	7.1
Punto de fusión (°C)	1541	1660	1917	1857	1244	1537	1494	1455	1084	420



◀ **Figura 23.22** Variación del radio atómico de los metales de transición en función del número de grupo de la tabla periódica.

trones de valencia. En el caso de los grupos 3, 4 y 5 ésta es, en efecto, la tendencia que se observa. Sin embargo, a medida que el número de electrones  $d$  aumenta, no todos ellos participan en enlaces. Los electrones no enlazantes ejercen efectos de repulsión que alargan las distancias de enlace, y sus efectos se observan en el máximo que se presenta en el grupo 7 y en el incremento que se da más allá de los elementos del grupo 8. El radio atómico de enlace es una magnitud empírica que resulta especialmente difícil de definir con respecto a elementos como los metales de transición, que existen en diversos estados de oxidación. Con todo, las comparaciones de las variaciones de una serie con las de otra son válidas.

El bloqueo parcial de la carga nuclear por parte de los electrones adicionales es un efecto interesante e importante en la tercera serie de metales de transición. En general, el radio atómico de enlace aumenta al descender por una familia debido a que crece el número cuántico principal de los electrones de la capa externa. ∞ (Sección 7.3) Sin embargo, más allá del grupo 3 los elementos de la segunda y tercera series de transición tienen prácticamente el mismo radio atómico de enlace. Por ejemplo, en el grupo 5 el tantalio tiene prácticamente el mismo radio que el niobio. El origen de este efecto se encuentra en la serie de los lantánidos (los elementos de número atómico del 57 al 70), que se localizan entre el Ba y el Lu (Figura 23.21). La ocupación de los orbitales  $4f$  a lo largo de los elementos lantánidos provoca un aumento constante de la carga nuclear efectiva, lo cual origina una disminución del radio conocida como **contracción lantánida**. Esta contracción compensa justamente el aumento que sería de esperar al pasar de la segunda a la tercera serie. Por esta razón, los metales de transición de las series segunda y tercera tienen aproximadamente el mismo radio a todo lo largo de las series. En consecuencia, los metales de las series segunda y tercera de un grupo determinado presentan gran semejanza en sus propiedades químicas. Por ejemplo, las propiedades químicas del circonio y del hafnio son notablemente parecidas. Siempre se encuentran juntos en la naturaleza, y son muy difíciles de separar.

### Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

Los metales de transición deben su ubicación en la tabla periódica a la ocupación de las subcapas  $d$ . Sin embargo, cuando estos metales se oxidan pierden sus electrones  $s$  externos antes de perder electrones de la subcapa  $d$ . ∞ (Sección 7.4) Por ejemplo,



► **Figura 23.23** Sales de iones de metales de transición y sus soluciones. De izquierda a derecha:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .



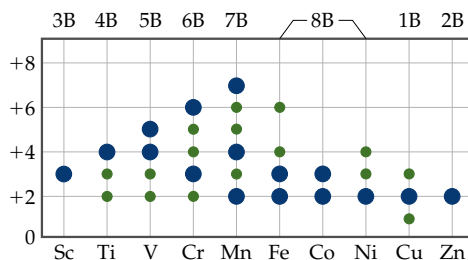
la configuración electrónica del Fe es  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , en tanto que la del  $\text{Fe}^{2+}$  es  $[\text{Ar}]3d^6$ . La formación de  $\text{Fe}^{3+}$  exige la pérdida de un electrón  $3d$  para formar  $[\text{Ar}]3d^5$ . Casi todos los iones de metales de transición contienen subcapas  $d$  parcialmente ocupadas. A la existencia de estos electrones se deben diversas características de los metales de transición:

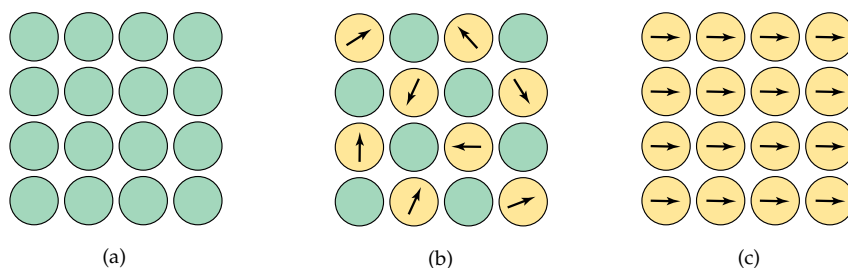
1. Suelen presentar más de un estado de oxidación estable.
2. Muchos de sus compuestos son coloridos, como se muestra en la figura 23.23 ▲. (Analizaremos el origen de estos colores en el capítulo 24.)
3. Los metales de transición y sus compuestos presentan propiedades magnéticas interesantes e importantes.

La figura 23.24 ▼ resume los estados de oxidación comunes, y diferentes de cero, de la primera serie de transición. Los estados de oxidación que se muestran como círculos grandes son los que se presentan con mayor frecuencia en disolución o en compuestos sólidos. Los que se muestran como círculos pequeños son menos comunes. Adviértase que el Sc se presenta sólo en el estado de oxidación +3, y el Zn, sólo en el estado de oxidación +2. Los demás metales, en cambio, presentan diversos estados de oxidación. Por ejemplo, es común encontrar el Mn en disolución en los estados de oxidación +2 ( $\text{Mn}^{2+}$ ) y +7 ( $\text{MnO}_4^-$ ). En el estado sólido es común el estado de oxidación +4 (como en el  $\text{MnO}_2$ ). Los estados de oxidación +3, +5 y +6 son menos comunes.

El estado de oxidación +2, que se presenta comúnmente en casi todos estos metales, se debe a la pérdida de los dos electrones  $4s$  externos. Este estado de oxidación se da en todos estos elementos salvo en el Sc, cuyo ion  $3+$ , con una configuración  $[\text{Ar}]$ , es particularmente estable.

► **Figura 23.24** Estados de oxidación diferentes de cero de la primera serie de transición. Los círculos grandes indican los estados de oxidación más comunes.





▲ **Figura 23.25** Tipos de comportamiento magnético. (a) Diamagnético: sin centros (átomos o iones) con momentos magnéticos. (b) Paramagnético simple: centros con momentos magnéticos no alineados a menos que la sustancia esté en un campo magnético. (c) Ferromagnético: centros acoplados alineados en una misma dirección.

Los estados de oxidación arriba de +2 se deben a pérdidas sucesivas de electrones  $3d$ . Del Sc al Mn el estado de oxidación máximo aumenta de +3 a +7, siendo igual en cada caso al número total de electrones  $4s$  más  $3d$  del átomo. Por tanto, el manganeso tiene un estado de oxidación máximo de  $2 + 5 = +7$ . Al avanzar hacia la derecha después del Mn en la primera serie de transición, el estado de oxidación máximo disminuye. En la segunda y tercera series de transición el estado de oxidación máximo es de +8, el cual se alcanza en el  $\text{RuO}_4$  y en el  $\text{OsO}_4$ . En general, los estados de oxidación máximos se presentan sólo cuando los metales se combinan con los elementos más electronegativos, en especial con O, F y, posiblemente, Cl.

## Magnetismo

Las propiedades magnéticas de los metales de transición y sus compuestos son a la vez interesantes e importantes. Las mediciones de las propiedades magnéticas proporcionan información acerca de los enlaces químicos. Además, las propiedades magnéticas tienen muchos usos importantes en la tecnología moderna.

Un electrón posee un “espín” que le confiere un momento magnético, por lo cual se comporta como un imán diminuto. ∞ (Sección 9.8) La figura 23.25(a) ▲ representa un sólido diamagnético, en el que todos los electrones del sólido están apareados. Cuando se coloca una sustancia diamagnética en un campo magnético, los movimientos de los electrones provocan que el imán repela muy débilmente la sustancia.

Cuando un átomo o ion posee uno o más electrones no apareados, la sustancia es *paramagnética*. ∞ (Sección 9.8) En un sólido paramagnético, los electrones de los átomos o iones adyacentes no influyen en los electrones no apareados de los átomos o iones del sólido. Los momentos magnéticos de los átomos o iones individuales están orientados al azar, como se muestra en la figura 23.25(b). Cuando el sólido se halla en un campo magnético, sin embargo, los momentos magnéticos se alinean aproximadamente paralelos unos a otros y se produce una interacción de atracción neta con el imán. En consecuencia, las sustancias paramagnéticas son atraídas hacia un campo magnético.

Sin duda nos resulta mucho más familiar el comportamiento magnético de los imanes de hierro simples (Figura 23.26 ►), una forma mucho más intensa de magnetismo que se conoce como **ferromagnetismo**. Este fenómeno se presenta cuando los electrones no apareados de los átomos o iones de un sólido experimentan la influencia de las orientaciones de los electrones de sus vecinos. Los arreglos más estables (de menor energía) son aquéllos donde los espines de los electrones de átomos o iones adyacentes están alineados en la misma dirección, como se muestra en la figura 23.25(c). Cuando se coloca un sólido ferromagnético en un campo magnético, los electrones tienden a alinearse fuertemente a lo largo del campo magnético. La atracción resultante hacia el campo magnético puede ser hasta 1 millón de veces más intensa que en una sustancia paramagnética simple. Cuando desaparece el campo magnético externo, las interacciones entre los electrones hacen que el sólido en conjunto conserve un momento magnético, y entonces lo describimos como un *imán*



▲ **Figura 23.26** Los imanes permanentes se fabrican con materiales ferromagnéticos.



▲ **Figura 23.27** El tubo de la izquierda contiene el ion cromo(III) hidratado  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , de color violeta. El tubo de la derecha contiene el ion  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ , de color verde.



Ejercicios con el CD-ROM  
Química redox del hierro y del cobre  
(Redox Chemistry of Iron and Copper)



▲ **Figura 23.28** El cromato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (derecha) y el dicromato de potasio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (izquierda), ilustran la diferencia de color de los iones cromato y dicromato.

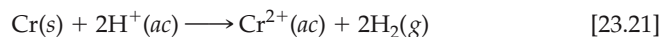
*permanente*. Los sólidos ferromagnéticos más comunes son los elementos Fe, Co y Ni. Muchas aleaciones presentan más ferromagnetismo que los metales puros mismos. Algunos óxidos metálicos (por ejemplo,  $\text{CrO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) también son ferromagnéticos. Varios de estos óxidos se usan en la fabricación de cintas magnéticas de grabación y discos de computadora.

## 23.8 Química de algunos metales de transición

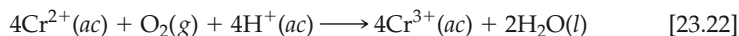
Examinemos ahora brevemente un poco de la química de los tres elementos comunes de la primera serie de transición: cromo, hierro y cobre. Durante la lectura de este material, procure identificar las tendencias que ilustran las generalizaciones previamente descritas.

### Cromo

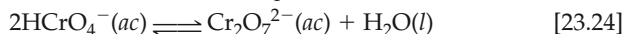
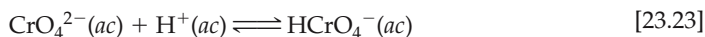
El cromo se disuelve lentamente en ácido clorhídrico o sulfúrico, con desprendimiento de hidrógeno. En ausencia de aire, se forma una disolución de color azul cielo del ion cromo(II) o cromoso:



En presencia de aire, el  $\text{O}_2$  oxida rápidamente el ion cromo(II) a ion cromo(III). La reacción produce el ion  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ , de color verde (Figura 23.27 ◀, derecha). En disolución fuertemente ácida este ion reacciona poco a poco con los iones  $\text{H}^+$  para formar el ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , de color violeta (Figura 23.27, izquierda), que se suele representar simplemente como  $\text{Cr}^{3+}(ac)$ . La reacción global en disolución ácida se suele escribir de forma simplificada como se muestra en la ecuación 23.22.



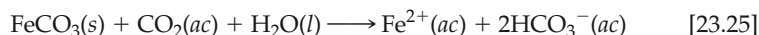
Es frecuente encontrar el cromo en disolución acuosa en el estado de oxidación +6. En disolución básica el ion cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), de color amarillo, es el más estable. En disolución ácida se forma el ion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ):



La ecuación 23.24 es una reacción de condensación en la que se desprende agua de dos iones  $\text{HCrO}_4^-$ . Los oxianiones de otros elementos, por ejemplo el fósforo, sufren reacciones análogas. ∞ (Sección 22.8) El equilibrio entre los iones dicromato y cromato se observa fácilmente porque el  $\text{CrO}_4^{2-}$  es amarillo brillante y el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es de color naranja intenso, como se observa en la figura 23.28 ◀. El ion dicromato en disolución ácida es un agente oxidante fuerte, como lo prueba su gran potencial positivo de reducción. En cambio, el ion cromato en disolución básica no es un agente oxidante particularmente fuerte.

### Hierro

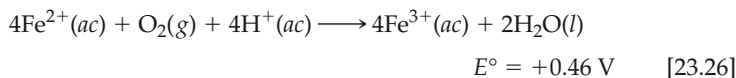
Ya hemos analizado la metalurgia del hierro con mucho detenimiento en la Sección 23.2. Aquí examinaremos una parte de su importante química en disolución acuosa. El hierro existe en disolución acuosa en el estado de oxidación ya sea +2 (ferroso) o +3 (férrico). Suele estar presente en las aguas naturales porque éstas entran en contacto con depósitos de  $\text{FeCO}_3$  ( $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-11}$ ). El  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua facilita la disolución del mineral:



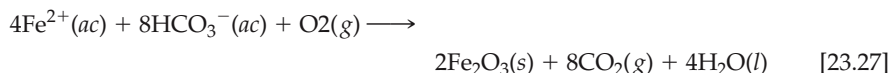
El  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto, junto con el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$ , contribuye a la dureza del agua. ∞ (Sección 18.6)

Los potenciales estándar de reducción del apéndice E nos dicen mucho acerca del tipo de comportamiento químico que es de esperar del hierro. El potencial de reducción del estado +2 al metal es negativo; en cambio, el potencial de reducción del estado +3 al +2 es positivo. Por consiguiente, el hierro debe reaccionar con los ácidos no oxidantes como el ácido sulfúrico diluido o el ácido acético para formar  $\text{Fe}^{2+}(ac)$ ,

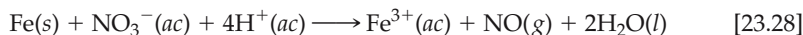
como en efecto ocurre. En presencia de aire, en cambio, el  $\text{Fe}^{2+}(ac)$  tiende a oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}(ac)$ , como lo indica la fem estándar positiva de la ecuación 23.26:



Seguramente hemos visto casos en los que el agua que gotea de una llave u otra salida ha dejado una mancha de color pardo (véase la Figura 23.29 ►). Este color se debe al óxido de hierro(III) insoluble, formado por oxidación del hierro(II) presente en el agua:



Cuando el hierro metálico reacciona con un agente oxidante como ácido nítrico diluido y caliente, se forma  $\text{Fe}^{3+}(ac)$  directamente:



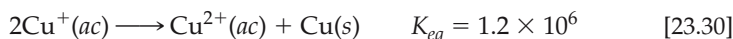
En el estado de oxidación +3 el hierro es soluble en disolución ácida en forma del ion hidratado,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Sin embargo, este ion se hidroliza con facilidad (Sección 16.11):



Cuando se hace más básica una disolución ácida de hierro(III), se forma un precipitado pardo rojizo gelatinoso, cuya descripción más exacta corresponde a un óxido hidratado,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Figura 23.30 ►). En esta formulación  $n$  representa un número indefinido de moléculas de agua, el cual depende de las condiciones precisas de la precipitación. Por lo regular, el precipitado que se forma se representa simplemente como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . La solubilidad del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es muy reducida ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-38}$ ). Este compuesto se disuelve en disolución fuertemente ácida pero no en disolución básica. El hecho de que *no* se disuelve en disolución básica constituye la base del proceso Bayer, en el que se separa el aluminio de sus impurezas, que son principalmente de hierro(III). ∞ (Sección 23.3)

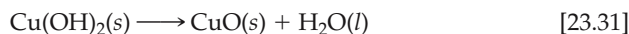
## Cobre

En su química en disolución acuosa, el cobre presenta dos estados de oxidación: +1 (cuproso) y +2 (cúprico). En el estado de oxidación +1 el cobre posee una configuración electrónica  $3d^{10}$ . Las sales de  $\text{Cu}^+$  suelen ser insolubles en agua y, en su mayoría, de color blanco. En disolución, el ion  $\text{Cu}^+$  se desproporciona con facilidad:

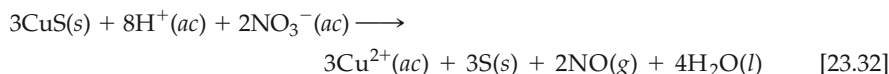


Debido a esta reacción y a que el cobre(I) se oxida fácilmente a cobre(II), la mayoría de las veces en disolución, el estado de oxidación +2 es con mucho el más común.

Muchas sales de  $\text{Cu}^{2+}$ , entre ellas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{CuCl}_2$ , son solubles en agua. El sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), una sal de uso muy extendido, tiene cuatro moléculas de agua ligadas al ion cobre y una quinta unida al ion  $\text{SO}_4^{2-}$  por puentes de hidrógeno. Esta sal es azul (se conoce también como *vitriolo azul*; véase la Figura 23.31 ►). Las soluciones acuosas de  $\text{Cu}^{2+}$ , en las que el ion cobre está coordinado con moléculas de agua, también son azules. Entre los compuestos insolubles de cobre(II) está el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , el cual se forma cuando se agrega  $\text{NaOH}$  a una disolución acuosa de  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 23.32 ►). Este compuesto azul pierde agua con facilidad cuando se calienta y forma óxido de cobre(II), de color negro:



El  $\text{CuS}$  es uno de los compuestos de cobre(II) más insolubles ( $K_{ps} = 6.3 \times 10^{-36}$ ). Esta sustancia negra no se disuelve en  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$  ni ácidos no oxidantes como el  $\text{HCl}$ . En cambio, sí se disuelve en  $\text{HNO}_3$ , que oxida el sulfuro a azufre:



▲ **Figura 23.29** La presencia de sales de hierro disueltas en una red de distribución de agua produce manchas debidas a depósitos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



▲ **Figura 23.30** La adición de una disolución de  $\text{NaOH}$  a una disolución acuosa de  $\text{Fe}^{3+}$  provoca la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



▲ **Figura 23.31** Cristales de sulfato de cobre (II) pentahidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .



▲ **Figura 23.32** La adición de una disolución de  $\text{NaOH}$  a una disolución acuosa de  $\text{Cu}^{2+}$  provoca la precipitación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Se suele agregar  $\text{CuSO}_4$  al agua para impedir el crecimiento de algas u hongos, y otras preparaciones de cobre se rocían o se espolvorean sobre las plantas para protegerlas de organismos inferiores e insectos. Los compuestos de cobre no son tóxicos en general para los seres humanos, salvo en grandes cantidades. Nuestra dieta diaria incluye normalmente de 2 a 5 mg de cobre.

### EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 23: Asociación de conceptos

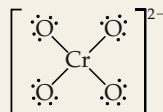
El mineral de cromo de mayor importancia comercial es la *cromita* ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). **(a)** ¿Cuál es la asignación más razonable de estados de oxidación al Fe y al Cr en este mineral? **(b)** La cromita se reduce con coque (carbono) en un horno de arco voltaico (que suministra el calor necesario). Escriba una ecuación química balanceada de esta reducción, cuyo producto es ferrocromo ( $\text{FeCr}_2$ ). **(c)** Dos de las formas principales del cromo en el estado de oxidación +6 son los iones  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Dibuje las estructuras de Lewis de estas especies. (*Pista:* Conviene considerar la estructura de los aniones no metálicos que tienen la misma fórmula.) **(d)** El cromo metálico se usa en aleaciones (por ejemplo, acero inoxidable) y en galvanoplastia, pero el metal solo no se usa mucho, en parte porque no es dúctil a las temperaturas ordinarias. Con base en lo aprendido en este capítulo acerca del enlace metálico y sus propiedades, sugiera por qué el cromo es menos dúctil que la mayoría de los demás metales.

**Solución** **(a)** Debido a que cada oxígeno tiene un número de oxidación de  $-2$ , los cuatro átomos de oxígeno representan un total de  $-8$ . Si los metales tienen números de oxidación enteros, nuestras opciones son  $\text{Fe} = +4$  y  $\text{Cr} = +2$  o  $\text{Fe} = +2$  y  $\text{Cr} = +3$ . Esta última opción parece la más razonable porque el hierro con un número de oxidación de  $+3$  es poco usual. (Aunque otra opción sería que el Fe fuese  $+3$  y los dos Cr tuviesen estados de oxidación diferentes de  $+2$  y  $+3$ , las propiedades del cromita indican que los dos Cr tienen el mismo número de oxidación.)

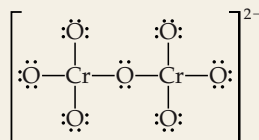
**(b)** La ecuación balanceada es



**(c)** Es de esperar que en el  $\text{CrO}_4^{2-}$  el Cr esté rodeado por cuatro átomos de oxígeno con una geometría tetraédrica. La configuración electrónica del átomo de Cr es  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ , la cual le proporciona seis electrones capaces de formar enlaces, de forma parecida al átomo de S en el  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos seis electrones se deben compartir con cuatro átomos de O, cada uno de los cuales tiene seis electrones de capa de valencia. Además, la carga del ion es de  $2-$ . Por tanto, se tiene un total de  $6 + 4(6) + 2 = 32$  electrones de valencia por colocar en la estructura de Lewis. Si se pone un par de electrones en cada enlace Cr—O y se agregan pares solitarios a los átomos de O, se necesitan precisamente 32 electrones para tener un octeto en torno a cada átomo:



En el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  la estructura es análoga a la del ion difosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ), la cual se analizó en la sección 22.8. Podemos pensar que el ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se forma por una reacción de condensación como se muestra en la ecuación 23.24.



**(d)** Recuérdese que el cromo, con seis electrones disponibles para formar enlaces, tiene un enlace metálico relativamente fuerte entre los metales de las series de transición, como lo prueba su elevado punto de fusión (Tabla 23.2). Esto significa que las deformaciones de la red metálica del tipo de las que se producen cuando se estiran los metales para formar alambres requerirán más energía que las de otros elementos con enlaces metálicos más débiles.

## Resumen y términos clave

**Sección 23.1** Los elementos metálicos se extraen de la **litosfera**, la parte sólida superior de nuestro planeta. Los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza en forma de **minerales**, esto es, sustancias inorgánicas sólidas que se hallan en diversos depósitos o **menas**. Es necesario separar los componentes deseados de una mena de los indeseables, conocidos como *ganga*. La **metalurgia** se ocupa de obtener metales de estas fuentes y de comprender y modificar las propiedades de los metales.

**Sección 23.2** La **pirometalurgia** es el uso de calor para provocar reacciones químicas que transforman una mena de una forma química en otra. En la **calcinación** se calienta una mena para expulsar una sustancia volátil; por ejemplo, el calentamiento de una mena de carbonato para expulsar  $\text{CO}_2$ . En la **tostación**, la mena se calienta en condiciones que provocan su reacción con la atmósfera del horno. Por ejemplo, se pueden calentar menas de sulfuro para oxidar el azufre a  $\text{SO}_2$ . En un proceso de **fundición** se forman en el horno dos o más capas de materiales mutuamente insolubles. Una capa es de metal fundido, y la otra (**escoria**) se compone de minerales de silicato fundidos y otros materiales iónicos, como fosfatos, por ejemplo.

El hierro, que es el material más importante para la sociedad moderna, se obtiene de sus menas de óxidos por reducción en un alto horno. El agente reductor es carbono en forma de coque. Se agrega piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), la cual reacciona con los silicatos presentes en la mena cruda y forma la escoria. Por lo regular, el hierro crudo del alto horno, llamado hierro de arrabio, se lleva directamente a un convertidor, donde tiene lugar la **refinación** para formar diversos tipos de acero. En el convertidor se hace reaccionar el hierro fundido con oxígeno puro para oxidar los elementos que lo impurifican.

**Sección 23.3** La **hidrometalurgia** es el uso de procesos químicos en disolución acuosa para separar un mineral de su mena o un elemento en particular de otros elementos. En la **lixiviación** se trata una mena con un reactivo acuoso para disolver selectivamente un componente. En el **proceso Bayer** el aluminio se disuelve selectivamente de la bauxita por tratamiento con disolución concentrada de  $\text{NaOH}$ .

**Sección 23.4** La **electrometalurgia** es el uso de métodos electrolíticos para preparar o purificar un elemento metálico. El sodio se prepara por electrólisis de  $\text{NaCl}$  fundido en una **celda de Downs**. En el **proceso Hall** se obtiene aluminio por electrólisis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en criolita fundida ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). El cobre se purifica mediante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de cobre empleando ánodos de cobre impuro.

**Sección 23.5** El modelo de mar de electrones, en el que se visualizan los electrones con libertad de movimiento por toda la estructura metálica, explica de modo cualitativo las propiedades de los metales. En el modelo de orbitales moleculares los orbitales atómicos de valencia de los átomos metálicos interactúan para formar una banda de energía ocupada de

forma incompleta por electrones de valencia. Los orbitales que constituyen la banda de energía están deslocalizados en los átomos del metal, y la separación entre los niveles de energía es muy pequeña. Por ser tan reducidas las diferencias entre los orbitales de la banda, se necesita muy poca energía para promover los electrones a orbitales de mayor energía. Esto da origen a una gran conductividad eléctrica y térmica, así como a otras propiedades metálicas características. En un aislante, por otra parte, todos los orbitales de una banda están totalmente ocupados y hay una gran diferencia de energía entre la banda llena y la banda siguiente aún sin llenar.

**Sección 23.6** Las **aleaciones** son materiales que poseen propiedades metálicas características y están compuestas por más de un elemento. Por lo regular, los componentes principales son uno o más elementos metálicos. Las **aleaciones en disolución** son aleaciones homogéneas en las que los componentes están distribuidos de modo uniforme en todo el material. En las **aleaciones heterogéneas**, los componentes no están distribuidos uniformemente, sino que están presentes dos o más fases distintas de composición característica. Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones homogéneas con propiedades y composición definidas.

**Secciones 23.7 y 23.8** Los metales de transición se caracterizan por la ocupación incompleta de los orbitales *d*. La presencia de electrones *d* en los metales de transición da origen a múltiples estados de oxidación. Al avanzar a lo largo de una serie de metales de transición dada, la carga nuclear efectiva que los electrones de valencia experimentan aumenta poco a poco. En consecuencia, los últimos elementos de transición de una fila dada tienden a adoptar estados de oxidación más bajos y tienen radios iónicos un poco más pequeños. Aunque los radios atómicos y los iónicos aumentan en la segunda serie en comparación con la primera, los elementos de la segunda y tercera series son parecidos con respecto a éstas y a otras propiedades. Esta semejanza se debe a la **contracción lantánida**. Los elementos lantánidos, con números atómicos del 57 al 70, presentan un incremento en la carga nuclear efectiva que compensa el aumento en el número cuántico principal de la tercera serie.

La presencia de electrones no apareados en orbitales de valencia da origen a un comportamiento magnético interesante en los metales de transición y en sus compuestos. En las sustancias **ferromagnéticas**, los espines de los electrones no apareados de los átomos de un sólido son afectados por los de átomos vecinos. En un campo magnético los espines se alinean en la dirección del campo magnético. Cuando este campo desaparece la orientación se conserva, y esto confiere al sólido un momento magnético como el que se observa en los imanes permanentes.

En este capítulo se examinó además brevemente parte de la química de tres metales de transición comunes: cromo, hierro y cobre.

## Ejercicios

## Metalurgia

- 23.1** Dos de los metales que se utilizan en mayor cantidad son el aluminio y el hierro. ¿Cuáles son las fuentes naturales más importantes de estos elementos? ¿En qué estado de oxidación se encuentra cada metal en la naturaleza?
- 23.2** (a) La pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ) es un mineral de manganeso de importancia comercial. ¿Cuál es el estado de oxidación del Mn en este mineral? (b) Nombre algunos reactivos que podrían servir para reducir esta mena a metal.
- 23.3** Explique con sus propias palabras el significado de la aseveración “esta mena consiste en una pequeña concentración de calcopirita junto con una cantidad considerable de ganga”.
- 23.4** Explique el significado de los términos siguientes: (a) calcinación; (b) lixiviación; (c) fundición; (d) escoria.
- 23.5** Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{PbS}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
- (b)  $\text{PbCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
- (c)  $\text{WO}_3(s) + \text{H}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
- (d)  $\text{ZnO}(s) + \text{CO}(g) \xrightarrow{\Delta}$
- 23.6** Complete y balancee las ecuaciones siguientes:
- (a)  $\text{CdS}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
- (b)  $\text{CoCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
- (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + \text{Na}(l) \longrightarrow$
- (d)  $\text{VCl}_3(g) + \text{K}(l) \longrightarrow$
- (e)  $\text{BaO}(s) + \text{P}_2\text{O}_5(l) \longrightarrow$
- 23.7** Una muestra que contiene  $\text{PbSO}_4$  se va a refinar a Pb metálico por calcinación seguida de tostación. (a) ¿Qué producto volátil es de esperar que produzca la calcinación? (b) Proponga una atmósfera idónea para llevar a cabo la tostación. (c) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de las dos etapas.
- 23.8** Suponga que un minero se propone usar carbonato de cobalto(II) como fuente de cobalto metálico. (a) ¿Qué pro-

ductos son de esperar de la calcinación de esta sustancia? (b) ¿Con qué reactivo se podría tratar el producto de la calcinación en un proceso de tostación para formar Co metálico? (c) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de los procesos expuestos en los incisos (a) y (b).

- 23.9** Escriba ecuaciones químicas balanceadas de la reducción de  $\text{FeO}$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con  $\text{H}_2$  y con  $\text{CO}$ .
- 23.10** ¿Cuál es el agente reductor principal utilizado en la reducción de la mena de hierro en un alto horno? Escriba una ecuación química balanceada del proceso de reducción.
- 23.11** ¿Qué papel desempeña cada uno de los materiales siguientes en los procesos químicos que se llevan a cabo en un alto horno? (a) aire; (b) piedra caliza; (c) coque; (d) agua. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ilustrar sus respuestas.
- 23.12** (a) En el proceso básico que usa oxígeno para la formación de acero, ¿qué reacciones elevan la temperatura del convertidor? (b) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de la oxidación del carbono, azufre y silicio en el convertidor.
- 23.13** (a) ¿Por qué es el proceso Bayer una etapa necesaria de la producción de aluminio metálico? (b) ¿Qué diferencia de propiedades químicas se aprovecha en el proceso Bayer para separar el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?
- 23.14** ¿Cuál es la función del  $\text{O}_2$  y del  $\text{CN}^-$  en la lixiviación de oro de menas de baja calidad?
- 23.15** Describa cómo se podría emplear la electrometalurgia para purificar cobalto metálico crudo. Describa la composición de los electrodos y del electrolito, y escriba las reacciones que ocurren en el electrodo.
- 23.16** El elemento estaño se recupera generalmente de depósitos del mineral casiterita ( $\text{SnO}_2$ ). El óxido se reduce con carbono, y el metal crudo se purifica por electrólisis. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas del proceso de reducción y de las reacciones de electrodo durante la electrólisis. (Suponga que se emplea una disolución ácida de  $\text{SnSO}_4$  como electrolito en la electrólisis.)

## Metales y aleaciones

- 23.17** El sodio es una sustancia muy maleable; en cambio, el cloruro de sodio no lo es. Explique esta diferencia de propiedades.
- 23.18** El silicio tiene la misma estructura cristalina que el diamante (Figura 11.41). Con base en este hecho, ¿considera usted probable que el silicio presente propiedades metálicas? Explique su respuesta.
- 23.19** La plata tiene las conductividades eléctrica y térmica más grandes de todos los metales. ¿Cómo explica estas conductividades el modelo de mar de electrones?
- 23.20** (a) Compare las estructuras electrónicas del cromo y del selenio. ¿En qué aspectos se asemejan, y en cuáles difieren? (b) El cromo es un metal y el selenio es un no metal. ¿Qué factores son importantes para determinar esta diferencia de propiedades?
- 23.21** La densidad de los elementos K, Ca, Sc y Ti es de 0.86, 1.5, 3.2 y 4.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , respectivamente. ¿Qué factores son probablemente los más importantes que inciden en esta variación?

- 23.22** El calor de atomización, que es el cambio de entalpía del proceso  $\text{M}(s) \longrightarrow \text{M}(g)$ , donde  $\text{M}(g)$  es la forma atómica del metal, varía en la primera fila de transición como sigue:

Elemento	Ca	Sc	Ti	V
$\Delta H_{\text{atom}}$ (kJ/mol)	178	378	471	515

Explique esta variación con base en un modelo del enlace metálico.

- 23.23** De acuerdo con la teoría de bandas, ¿en qué difieren los aisladores de los conductores? ¿En qué difieren los semiconductores de los conductores?
- 23.24** ¿Qué material esperaría usted que fuese mejor conductor de la electricidad: el germanio o el germanio impurificado (dopado) con arsénico? Explique su respuesta con ayuda del modelo de orbitales moleculares.
- 23.25** El estaño existe en dos formas alotrópicas: el estaño gris que tiene una estructura de diamante, y el estaño blanco,

con una estructura de empaque compacto. ¿De cuál de estas formas alotrópicas es de esperar un carácter más metálico? Explique por qué la conductividad eléctrica del estaño blanco es mucho mayor que la del estaño gris. ¿De cuál forma es de esperar que presente la distancia de enlace Sn—Sn más larga?

[23.26] Como se vio en el capítulo 11, el grafito es un buen conductor de la electricidad según la estructura de capas [Fi-

gura 11.41(b)]. Explique la conductividad del grafito con base en el modelo de orbitales moleculares de los metales.

23.27 Defina el término *aleación*. Explique la diferencia entre las aleaciones en disolución, las aleaciones heterogéneas y los compuestos intermetálicos.

23.28 Explique la diferencia entre las aleaciones de sustitución y las intersticiales. ¿Qué condiciones favorecen la formación de aleaciones de sustitución?

### Metales de transición

- 23.29 ¿Cuáles de las propiedades siguientes es más correcto considerar como características de los átomos aislados, y cuáles como características del metal en masa? (a) conductividad eléctrica; (b) energía de la primera ionización; (c) radio atómico; (d) punto de fusión; (e) calor de vaporización; (f) afinidad electrónica.
- 23.30 Indique de cuáles de las especies siguientes es de esperar que tengan propiedades metálicas: (a)  $\text{TiCl}_4$ ; (b) aleación NiCo; (c) W; (d) Ge; (e)  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Explique cada caso.
- 23.31 ¿Qué significa el término contracción lantánida? ¿En qué propiedades de los elementos de transición influye la contracción lantánida?
- 23.32 El circonio y el hafnio son los elementos del grupo 4B en la segunda y tercera series de transición. Los radios atómicos de estos elementos son prácticamente iguales (Figura 23.22). Explique esta semejanza en cuanto a radio atómico.
- 23.33 Escriba la fórmula del fluoruro que corresponde al estado de oxidación más alto esperado de cada uno de los elementos siguientes: (a) Sc; (b) Co; (c) Zn.
- 23.34 Escriba la fórmula del fluoruro que corresponde al estado de oxidación más alto esperado de cada uno de los elementos siguientes: (a) Cd; (b) W; (c) Nb.
- 23.35 ¿Por qué presenta el cromo varios estados de oxidación en sus compuestos, en tanto que el aluminio presenta sólo el estado de oxidación +3?
- 23.36 El elemento vanadio presenta muchos estados de oxidación en sus compuestos, entre ellos el de +2. Se conoce el compuesto  $\text{VCl}_2$ ; en cambio, el  $\text{ScCl}_2$  es desconocido. Explique esta diferencia de comportamiento con base en configuraciones electrónicas y cargas nucleares efectivas.

- 23.37 Escriba la configuración electrónica esperada de cada uno de los iones siguientes: (a)  $\text{Cr}^{3+}$ ; (b)  $\text{Au}^{3+}$ ; (c)  $\text{Ru}^{2+}$ ; (d)  $\text{Cu}^+$ ; (e)  $\text{Mn}^{4+}$ ; (f)  $\text{Ir}^+$ .
- 23.38 ¿Cuál es la configuración electrónica esperada de cada uno de los iones siguientes? (a)  $\text{Ti}^{2+}$ ; (b)  $\text{Co}^{3+}$ ; (c)  $\text{Pd}^{2+}$ ; (d)  $\text{Mo}^{3+}$ ; (e)  $\text{Ru}^{3+}$ ; (f)  $\text{Ni}^{4+}$ .
- 23.39 ¿Cuál especie es de esperar que se oxide con más facilidad:  $\text{Ti}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ ?
- 23.40 ¿De cuál especie es de esperar que sea el agente reductor más fuerte:  $\text{Cr}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ?
- 23.41 ¿Cómo influye la presencia de aire en la estabilidad relativa de los iones ferroso y férrico?
- 23.42 Indique la fórmula química y el color de los iones cromato y dicromato. ¿Cuál de ellos es más estable en disolución ácida?
- 23.43 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de la reacción entre el hierro y el (a) ácido clorhídrico; (b) ácido nítrico.
- 23.44 El  $\text{MnO}_2$  reacciona con HCl acuoso para formar  $\text{MnCl}_2(ac)$  y cloro gaseoso. (a) Escriba una ecuación química balanceada de la reacción; (b) ¿Es ésta una reacción de oxidación-reducción? En caso afirmativo, identifique el agente oxidante y el reductor.
- 23.45 En el nivel atómico, ¿qué es lo que distingue a un material paramagnético de uno diamagnético? ¿Cómo se comporta cada uno en un campo magnético?
- 23.46 (a) ¿Qué características de un material ferromagnético lo distinguen de uno paramagnético? (b) ¿Qué tipo de interacción debe tener lugar en el sólido para dar origen a un comportamiento ferromagnético? (c) ¿Debe contener hierro una sustancia para ser ferromagnética? Explique su respuesta.

### Ejercicios adicionales

- 23.47 Escriba una ecuación química de la reacción que se lleva a cabo al tostar PbS en aire. ¿Por qué podría ser conveniente situar una fábrica de ácido sulfúrico cerca de las instalaciones donde se tuestan menas de sulfuro?
- 23.48 Explique por qué el aluminio, el magnesio y el sodio metálicos se obtienen por electrólisis y no por reducción con agentes reductores químicos.
- 23.49 Elabore una lista de los agentes reductores químicos que se emplean en la producción de metales, según se describe en este capítulo. En cada caso, identifique un metal que se pueda obtener usando ese agente reductor.
- 23.50 Escriba ecuaciones químicas balanceadas que correspondan a las descripciones verbales siguientes: (a) La reacción del cloruro de vanadio(III) con oxígeno forma oxicloruro de vanadio ( $\text{VOCl}_3$ ). (b) El óxido de niobio(V) se reduce a metal utilizando hidrógeno gaseoso. (c) El ion hierro(III) en disolución acuosa se reduce a ion hierro(II) en presencia de zinc pulverizado. (d) El cloruro de niobio(V) reacciona con agua para formar cristales de ácido nióbico ( $\text{H NbO}_3$ ).

- 23.51 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan a las descripciones verbales siguientes: (a) El NiO(s) se solubiliza lixiviándolo con ácido sulfúrico acuoso. (b) Después de concentrarla, una mena que contiene el mineral carrolita ( $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ) se lixivia con ácido sulfúrico acuoso para obtener una disolución que contiene iones de cobre e iones de cobalto. (c) Se trata dióxido de titanio con cloro en presencia de carbono como agente reductor para formar  $\text{TiCl}_4$ . (d) Bajo presión de oxígeno, el ZnS(s) reacciona a  $150^\circ\text{C}$  con ácido sulfúrico acuoso para formar sulfato de zinc soluble y azufre elemental, el cual se deposita.
- 23.52 El cobre crudo que se somete a electrorrefinación contiene selenio y telurio como impurezas. Describa el destino probable de estos elementos durante la electrorrefinación, y relacione sus respuestas con la posición de estos elementos en la tabla periódica.
- 23.53 ¿Por qué es común el estado de oxidación +2 entre los metales de transición? ¿Por qué son tantos los metales de transición que presentan diversos estados de oxidación?



- [23.54] Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan a las etapas de la siguiente descripción breve de la metalurgia del molibdeno: el molibdeno se encuentra principalmente en forma de sulfuro,  $\text{MoS}_2$ . Al hervirlo con ácido nítrico concentrado, se obtiene un residuo blanco de  $\text{MoO}_3$ . Éste es un óxido ácido; cuando se disuelve en un exceso de amoníaco concentrado caliente, al enfriar cristaliza el molibdato de amonio. Al calentar el molibdato de amonio se obtiene  $\text{MoO}_3$  blanco. Mediante un calentamiento posterior, a  $1200^\circ\text{C}$  en hidrógeno, se obtiene un polvo gris de molibdeno metálico.
- 23.55 Explique la diferencia entre (a) una aleación de sustitución y un compuesto intermetálico; (b) una sustancia paramagnética y una diamagnética; (c) un semiconductor y un aislante; (d) la conducción metálica y la conducción electrolítica de la electricidad.
- 23.56 El silicio puro es muy mal conductor de la electricidad. El titanio, que también posee cuatro electrones en la capa de valencia, es un conductor metálico. Explique la diferencia.
- [23.57] La estabilidad termodinámica de los tres complejos  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  aumenta del complejo de  $\text{H}_2\text{O}$  al de  $\text{NH}_3$  y al de  $\text{CN}^-$ . ¿Cómo es de esperar que sean unos en comparación con otros los potenciales de reducción de estos tres complejos?
- 23.58 ¿Por qué experimentan las sustancias paramagnéticas una atracción tan débil hacia un imán en comparación con las sustancias ferromagnéticas?
- 23.59 Indique, con respecto a cada uno de los compuestos siguientes, si es de esperar que sea diamagnético o paramagnético, y proporcione una razón que justifique su respuesta en cada caso: (a)  $\text{NbCl}_5$ ; (b)  $\text{CrCl}_2$ ; (c)  $\text{CuCl}$ ; (d)  $\text{RuO}_4$ ; (e)  $\text{NiCl}_2$ .
- [23.60] A todo sólido ferromagnético se asocia una temperatura que se conoce como su temperatura Curie. Cuando se calienta por encima de su temperatura Curie, la sustancia ya no presenta ferromagnetismo, y en cambio se torna paramagnética. Explique esta observación con base en la teoría cinético-molecular de los sólidos.
- 23.61 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de las reacciones siguientes, características del manganeso elemental: (a) El Mn reacciona con  $\text{HNO}_3$  acuoso para formar una disolución de nitrato de manganeso(II). (b) Cuando se calienta nitrato de manganeso(II) sólido a  $450\text{ K}$ , se descompone en  $\text{MnO}_2$ . (c) Cuando se calienta  $\text{MnO}_2$  a  $700\text{ K}$ , se descompone en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . (d) Cuando se hace reaccionar  $\text{MnCl}_2$  con  $\text{F}_2(\text{g})$ , forma  $\text{MnF}_3$  (uno de los productos es  $\text{ClF}_3$ ).
- 23.62 Prediga lo que ocurre en los casos siguientes: (a) Se expone al aire  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  recién precipitado. (b) Se agrega  $\text{KOH}$  a una disolución acuosa de nitrato de cobre(II). (c) Se agrega hidróxido de sodio a una disolución acuosa de dicromato de potasio.
- [23.63] Con base en la química descrita en este capítulo y en otros, proponga las ecuaciones químicas balanceadas de la siguiente serie de reacciones, en las que participa el níquel: (a) Se tuesta el mineral millerita, que contiene  $\text{NiS}$ , en atmósfera de oxígeno para producir un óxido. (b) El óxido se reduce al metal con coque. (c) Al disolver el metal en ácido clorhídrico se obtiene una disolución verde. (d) La adición de un exceso de hidróxido de sodio a la disolución provoca la precipitación de un material gelatinoso verde. (e) Al calentarlo, el material verde pierde agua y se transforma en un polvo verde.
- [23.64] Con respecto a cada uno de los sólidos siguientes, indique si es probable que sea un aislante, un conductor metálico, un semiconductor de tipo n o un semiconductor de tipo p: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b) Ge dopado con In; (c)  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ; (d) Pd; (e) SiC; (f) Bi.

### Ejercicios integradores

- 23.65 Si un alto horno produce  $9.00 \times 10^3$  toneladas de Fe al día a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ¿cuál es la cantidad mínima de carbono que requiere el horno, suponiendo que el agente reductor es en realidad monóxido de carbono?
- 23.66 (a) Una carga de  $3.3 \times 10^6$  kg de un material que contiene 27% de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y 13% de  $\text{FeS}$  se agrega a un convertidor y se oxida. ¿Qué masa de  $\text{SO}_2(\text{g})$  se forma? (b) ¿Cuál es la razón molar de Cu a Fe en la mezcla de óxidos resultante? (c) ¿Cuáles son las fórmulas probables de los óxidos que se forman en las reacciones de oxidación, suponiendo un exceso de oxígeno? (d) Escriba las ecuaciones balanceadas que representen cada una de las reacciones de oxidación.
- 23.67 Con base en los conceptos analizados en el capítulo 13, indique por qué las fases de metal fundido y de escoria que se forman en el alto horno de la figura 23.4 son inmiscibles.
- 23.68 En cierto proceso electrolítico se oxida sulfuro de níquel en una reacción de dos etapas:
- $$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{NiS}(\text{s}) + 2\text{e}^-$$
- $$\text{NiS}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + \text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^-$$
- ¿Qué masa de  $\text{Ni}^{2+}$  se produce en disolución al hacer pasar una corriente de 67 A durante un periodo de 11.0 h, suponiendo que la eficiencia de la celda es de 90%?
- [23.69] (a) Con base en los datos del apéndice C, estime el cambio de energía libre de la reacción siguiente a  $1200^\circ\text{C}$ :
- $$\text{Si}(\text{s}) + 2\text{MnO}(\text{s}) \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{Mn}(\text{s})$$
- (b) ¿Qué le indica a usted este valor acerca de la factibilidad de llevar a cabo esta reacción a  $1200^\circ\text{C}$ ?
- [23.70] (a) En el convertidor que se emplea para producir acero (Figura 23.6), se insufla oxígeno gaseoso a alta temperatura directamente en un recipiente que contiene hierro fundido. El hierro se transforma en herrumbre cuando se expone al aire a temperatura ambiente, pero en el convertidor el hierro no se oxida en grado considerable. Explique a qué se debe esto. (b) El oxígeno que se introduce en el convertidor reacciona con diversas impurezas, en particular con carbono, fósforo, azufre, silicio e impurezas metálicas. ¿Cuáles son los productos de estas reacciones y dónde se encuentran al final del proceso?
- 23.71 El cobre(I) es un estado de oxidación poco común en disolución acuosa ácida porque se desproporciona en  $\text{Cu}^{2+}$  y Cu. Con base en datos del apéndice E, calcule la constante de equilibrio de la reacción  $2\text{Cu}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s})$ .
- 23.72 La reducción de óxidos metálicos se suele llevar a cabo empleando monóxido de carbono como agente reductor. Por lo regular están presentes carbono (coque) y dióxido de carbono, lo que da lugar a la reacción siguiente:
- $$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$$
- Con base en datos del apéndice C, calcule la constante de equilibrio de esta reacción a  $298\text{ K}$  y a  $2000\text{ K}$ , suponiendo que las entalpías y entropías no dependen de la temperatura.

- 23.73** El magnesio se obtiene por electrólisis de  $\text{MgCl}_2$  fundido. (a) ¿Por qué no se utiliza una disolución acuosa de  $\text{MgCl}_2$  en la electrólisis? (b) Se conectan varias celdas en paralelo por medio de barras colectoras de cobre muy grandes que llevan corriente a las celdas. Suponiendo que las celdas alcanzan una eficiencia del 96% en la formación de los productos deseados en la electrólisis, ¿qué masa de Mg se forma al hacer pasar una corriente de 97 000 A durante un periodo de 24 h?
- 23.74** El fluoruro de vanadio(V) es una sustancia incolora que funde a  $19.5^\circ\text{C}$  y hierve a  $48.3^\circ\text{C}$ . El fluoruro de vanadio(III), en cambio, es de color verde amarillento y funde a  $800^\circ\text{C}$ . (a) Sugiera una estructura y un enlace del  $\text{VF}_5$  que explique sus puntos de fusión y de ebullición. ¿Puede usted identificar un compuesto de un elemento no metálico que probablemente tenga la misma estructura? (b) El  $\text{VF}_3$  se prepara por tratamiento de  $\text{VCl}_3$  caliente con HF. Escriba una ecuación balanceada de esta reacción. (c) Si bien el  $\text{VF}_5$  es un compuesto conocido, no se conocen otros halogenuros de vanadio(V). Sugiera por qué podrían ser inestables estos compuestos. (Pista: Las razones podrían tener que ver con factores tanto de tamaño como electrónicos.)
- 23.75** La galvanización de lámina de acero se lleva a cabo electrolíticamente en un baño que contiene una disolución de sulfato de zinc. La lámina es el cátodo, y se usa un ánodo de grafito. Calcule el costo de la electricidad necesaria para depositar una capa de  $0.49\text{ mm}$  de zinc por am-

bos lados de una lámina de zinc de  $2.0\text{ m}$  de ancho por  $80\text{ m}$  de largo si la corriente es de  $30\text{ A}$ , el voltaje es de  $3.5\text{ V}$  y la eficiencia energética del proceso es del 90%. Suponga que el costo de la electricidad es de  $\$0.082$  dólares por kilowatt-hora. La densidad del zinc es de  $7.1\text{ g/cm}^3$ .

- [23.76]** La plata se encuentra como  $\text{Ag}_2\text{S}$  en el mineral argentita. (a) Con ayuda de la tabla 17.2 y el apéndice D.3, determine la constante de equilibrio de la cianuración de  $\text{Ag}_2\text{S}$  a  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . (b) Con base en su respuesta al inciso (a), ¿consideraría usted la cianuración como un medio práctico para lixiviar plata del mineral argentita? (c) La plata también se encuentra como  $\text{AgCl}$  en el mineral cerargirita (plata córnea). ¿Sería factible usar la cianuración como proceso de lixiviación de este mineral?
- [23.77]** Los calores de atomización,  $\Delta H_{\text{atom}}$ , en  $\text{kJ/mol}$ , de los elementos de la primera serie de transición son los siguientes:

Elemento	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\Delta H_{\text{atom}}$	178	378	471	515	397	281	415	426	431	338

(a) Escriba una ecuación del proceso que interviene en la atomización, y describa los cambios electrónicos y estructurales que se producen. (b) El  $\Delta H_{\text{atom}}$  varía de modo irregular en la serie después del V. ¿Cómo se explica esto, al menos en parte, con base en la configuración electrónica de los átomos gaseosos? (Pista: recuerde las discusiones de las Secciones 6.8 y 6.9)



## Ejercicios con el CD-ROM

- 23.78** En el vídeo **Termita (Thermite)**, eCapítulo 23.2) se muestra la reducción exotérmica de hierro con aluminio. (a) Determine los estados de oxidación del hierro y del aluminio en los reactivos y en los productos. (b) ¿Con qué fin se agrega clorato de potasio, azúcar y ácido sulfúrico concentrado al comienzo del experimento? ¿Qué principio de la cinética ilustra esto?
- 23.79** En el vídeo **Galvanoplastia (Electroplating)**, eCapítulo 23.8) se reduce cromo metálico en el cátodo de una celda electrolítica. La fuente de ion cromo por reducir es ácido crómico acuoso. (a) Con base en la información de la tabla, explique por qué no se puede obtener sodio metálico de una disolución acuosa de cloruro de sodio.

Media reacción	$E_{\text{red}}^\circ$ (V)
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	1.359
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87

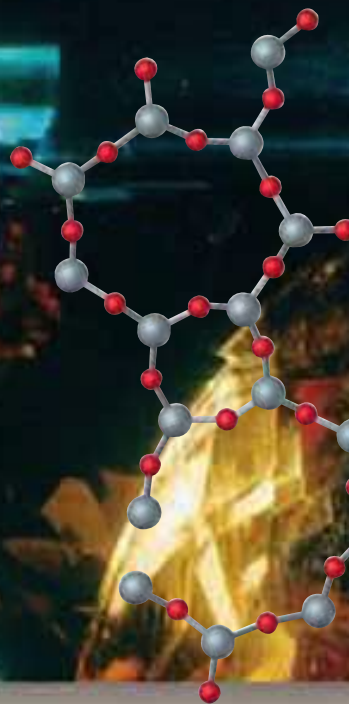
La sal fundida que se electroliza para obtener sodio metálico es en realidad una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de calcio. (b) Explique por qué se agrega otro compuesto al cloruro de sodio. (c) ¿Da lugar la presencia de  $\text{CaCl}_2$  en el material fundido a la producción de sodio impuro? Explique su razonamiento con base en datos de la tabla.

- 23.80** Con base en la actividad de teoría de bandas **El enlace metálico (Metallic Bonding)**, eCapítulo 23.5), determine el punto de fusión de dos o más metales de una misma serie de transición. (a) ¿Cuál parece ser la relación entre el punto de fusión y los números relativos de electrones en orbitales de enlace y de antienlace? (b) Explique por qué la teoría de mar de electrones del enlace metálico no predeciría la tendencia que se observa en los puntos de fusión de los metales de transición.
- 23.81** En el vídeo **Química redox del hierro y del cobre (Redox Chemistry of Iron and Copper)**, eCapítulo 23.8), el cobre de una disolución de sulfato de cobre se reduce y forma una capa de cobre metálico sobre un clavo de hierro. Con base en esta observación, prediga qué le ocurriría a una impureza de hierro en el cobre crudo durante la refinación electrolítica del cobre. ¿Se oxidaría el hierro y se incorporaría a la disolución de electrolitos de la celda, o se integraría a los lodos anódicos? Explique su respuesta.

# Capítulo 24

## Química de los compuestos de coordinación

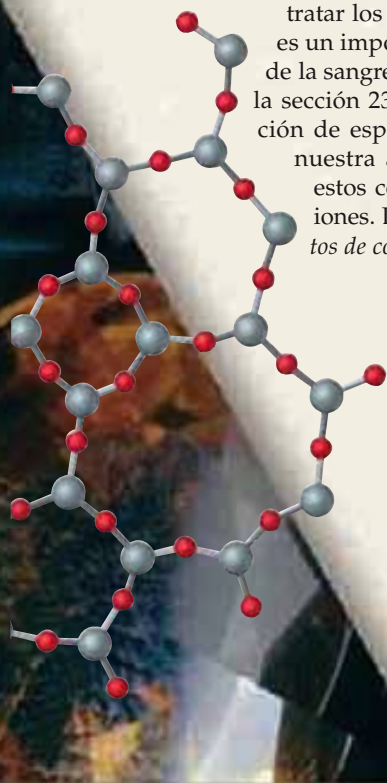
Los bellos colores de piedras preciosas como los rubíes, esmeraldas y zafiros se deben a los iones de metales de transición que están presentes como componentes secundarios en un mineral que, en su ausencia, son incoloros, como el cuarzo o la alúmina.



<b>24.1</b>	Complejos metálicos
<b>24.2</b>	Ligandos con más de un átomo donador
<b>24.3</b>	Nomenclatura de la química de coordinación
<b>24.4</b>	Isomería
<b>24.5</b>	Color y magnetismo
<b>24.6</b>	Teoría del campo cristalino

**LOS COLORES ASOCIADOS** con la química no sólo son hermosos; también son informativos y nos proporcionan una idea de la estructura y enlaces de la materia. Los compuestos de los metales de transición constituyen un importante grupo de sustancias coloridas. Algunos de ellos se usan como pigmentos para pintura; otros producen los colores del vidrio y de las piedras preciosas. ¿Por qué tienen color estos compuestos, y por qué cambian estos colores cuando cambian los iones o moléculas ligados al metal? La química que exploremos en este capítulo nos ayudará a responder estas preguntas.

En capítulos anteriores hemos visto que los iones metálicos pueden actuar como ácidos de Lewis y formar enlaces covalentes con diversas moléculas y iones que se comportan como bases de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Hemos encontrado muchos iones y compuestos que son resultado de interacciones de este tipo. Por ejemplo, estudiamos el  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  y el  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  al tratar los equilibrios en las secciones 16.11 y 17.5. La hemoglobina es un importante compuesto de hierro al cual se debe la capacidad de la sangre para transportar oxígeno. ∞ (Secciones 13.6 y 18.4) En la sección 23.3 vimos que la hidrometalurgia depende de la formación de especies como  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . En este capítulo enfocaremos nuestra atención en la rica e importante química asociada con estos complejos conjuntos de metales rodeados de moléculas e iones. Los compuestos metálicos de este tipo se llaman *compuestos de coordinación*.



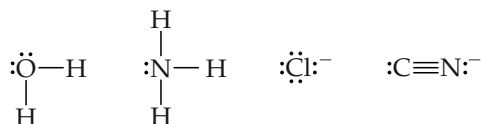
### ► Lo que veremos ◀

- El capítulo se inicia con la presentación de los conceptos de *complejos metálicos* y *ligandos*, y con una breve historia del desarrollo de la *química de coordinación*.
- A continuación se examinan algunas de las geometrías comunes que presentan los complejos de coordinación con diferentes *números de coordinación*.
- Nuestro estudio se concentra después en los *ligandos polidentados*, que son ligandos con más de un *átomo donador*, y en algunas de sus propiedades especiales, así como en sus importantes funciones en los sistemas biológicos.
- Se presenta la *nomenclatura* mediante la cual se nombran los compuestos de coordinación.
- Los compuestos de coordinación presentan *isomería*, en la que dos compuestos tienen la misma composición pero diferente estructura. Se describen los tipos de isomería que presentan los compuestos de coordinación, los cuales pueden ser *isómeros estructurales*, *isómeros geométricos* e *isómeros ópticos*, esto es, dos isómeros de un compuesto que son imágenes en el espejo uno del otro.
- En seguida se examinan los conceptos básicos de *color* y *magnetismo* de compuestos de coordinación.
- A fin de explicar algunas de las interesantes propiedades espectrales y magnéticas de los compuestos de coordinación, se presenta la *teoría del campo cristalino*.

## 24.1 Complejos metálicos

Las especies como  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , que son conjuntos formados por un ion metálico central unido a un grupo de moléculas o iones que lo rodean se llaman **complejos metálicos** o simplemente *complejos*. Si el complejo tiene una carga neta, se le designa en general como un *ion complejo*.  $\infty$  (Sección 17.5) Los compuestos que forman complejos se conocen como **compuestos de coordinación**. La mayor parte de los compuestos de coordinación que estudiaremos contienen iones de metales de transición, aunque otros iones o metales también forman complejos.

Las moléculas o iones que rodean el ion metálico en un complejo se conocen como **ligandos** (de la palabra latina *ligare*, que significa “atar”). Hay dos ligandos unidos al ion  $\text{Ag}^+$  en el  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Normalmente, los ligandos son aniones o moléculas polares. Todo ligando tiene al menos un par no compartido de electrones de valencia, como se ilustra en los ejemplos que siguen:



Cuando forman un complejo, se dice que los ligandos se *coordinan* al metal.

### El desarrollo de la química de coordinación: teoría de Werner

Debido a que los compuestos de los metales de transición presentan bellos colores, la química de estos elementos fascinó enormemente a los químicos incluso antes de la introducción de la tabla periódica. A finales del siglo XVIII y a lo largo de todo el XIX se aislaron y estudiaron numerosos compuestos de coordinación. Estos compuestos mostraban propiedades que parecían enigmáticas a la luz de las teorías de los enlaces de aquella época. Por ejemplo, la tabla 24.1  $\blacktriangledown$  enumera una serie de compuestos producto de la reacción del cloruro de cobalto(III) con amoníaco. Estos compuestos tienen colores notablemente distintos. Incluso los dos últimos de la lista, ambos formulados como  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , son de diferente color.

Todos los compuestos de la tabla 24.1 son electrólitos fuertes (Sección 4.1), pero producen diferente número de iones al disolverse en agua. Por ejemplo, cuando se disuelve  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  en agua se forman cuatro iones por unidad de fórmula, en tanto que el  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  produce sólo tres iones por unidad de fórmula. Asimismo, la reacción de estos compuestos con un exceso de nitrato de plata da lugar a la precipitación de cantidades variables de  $\text{AgCl}(s)$ ; la precipitación de  $\text{AgCl}(s)$  por este procedimiento suele emplearse para averiguar el número de iones  $\text{Cl}^-$  “libres” de un compuesto iónico. Cuando se trata  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  con un exceso de  $\text{AgNO}_3(ac)$ , se producen tres moles de  $\text{AgCl}(s)$  por mol del complejo, de modo que los tres iones  $\text{Cl}^-$  de la fórmula reaccionan para formar  $\text{AgCl}(s)$ . En cambio, cuando se trata  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  con  $\text{AgNO}_3(ac)$  de forma análoga, sólo se precipitan dos moles de  $\text{AgCl}(s)$  por mol de complejo; uno de los iones  $\text{Cl}^-$  del compuesto no reacciona para formar  $\text{AgCl}(s)$ . Los resultados se resumen en la tabla 24.1.

**TABLA 24.1** Propiedades de algunos complejos del cobalto(III) con amoníaco

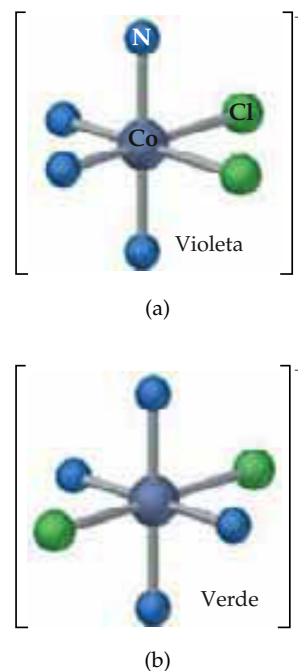
Fórmula original	Color	Iones por unidad de fórmula	Iones $\text{Cl}^-$ “libres” por unidad de fórmula	Fórmula moderna
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Anaranjado	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura	3	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	2	1	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta	2	1	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

En 1893 el químico suizo Alfred Werner (1866–1919) propuso una teoría que explicaba satisfactoriamente las observaciones de la tabla 24.1, la cual se convirtió en la base para comprender la química de coordinación. Werner propuso que los iones metálicos presentan valencias “primarias” y “secundarias”. La valencia primaria es el estado de oxidación del metal, que en el caso de los complejos de la tabla 24.1 es de +3.  $\infty$  (Sección 4.4) La valencia secundaria es el número de átomos unidos directamente al ion metálico, conocido también como **número de coordinación**. Con respecto a estos complejos de cobalto, Werner dedujo un número de coordinación de seis con los ligandos dispuestos de forma octaédrica (Figura. 9.9) en torno al ion de Co.

La teoría de Werner aportaba una bella explicación de los resultados de la tabla 24.1. Las moléculas de  $\text{NH}_3$  de los complejos son ligandos enlazados al ion de Co; si hay menos de seis moléculas de  $\text{NH}_3$ , los ligandos restantes son iones  $\text{Cl}^-$ . El metal central y los ligandos unidos a él constituyen la **esfera de coordinación** del complejo. Para escribir fórmulas de compuestos de coordinación, Werner sugirió usar paréntesis rectangulares a fin de separar de otras partes del compuesto los grupos que están dentro de la esfera de coordinación. Propuso, por tanto, que es mejor escribir  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  y  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , respectivamente. Asimismo, propuso que los iones cloruro que forman parte de la esfera de coordinación están ligados tan estrechamente que no quedan en libertad cuando el complejo se disuelve en agua. Es así que la disolución de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  en agua produce un ion  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  y dos iones  $\text{Cl}^-$ ; sólo los dos iones  $\text{Cl}^-$  “libres” son capaces de reaccionar con  $\text{Ag}^+(\text{ac})$  para formar  $\text{AgCl}(\text{s})$ .

Las ideas de Werner explicaban también por qué hay dos formas claramente distintas de  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Con base en los postulados de Werner, se formula el compuesto como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Como se muestra en la figura 24.1  $\blacktriangleright$ , hay dos formas diferentes de disponer los ligandos en el complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , conocidas como formas *cis* y *trans*. En el *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  los dos ligandos de cloruro ocupan vértices adyacentes del arreglo octaédrico. En el *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  los cloruros están opuestos uno al otro. Como se observa en la tabla 24.1, debido a esta diferencia de disposición los complejos tienen diferente color.

La comprensión de los enlaces de los compuestos de coordinación que Werner aportó resulta aún más notable si se considera que su teoría antecedió a las ideas de Lewis sobre los enlaces covalentes ¡en más de 20 años! Por sus enormes contribuciones a la química de coordinación, Werner se hizo acreedor al Premio Nobel de Química en 1913.



$\blacktriangle$  **Figura 24.1** Las dos formas (isómeros) del complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ . En el (a) *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  los dos ligandos  $\text{Cl}$  ocupan vértices adyacentes del octaedro, en tanto que en el (b) *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  están en posiciones opuestas. (Las esferas azules representan los ligandos  $\text{NH}_3$  coordinados.)

#### EJERCICIO TIPO 24.1

El paladio(II) tiende a formar complejos con un número de coordinación de 4. Uno de estos compuestos se formuló originalmente como  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . (a) Sugiera la formulación correcta de esta sustancia como compuesto de coordinación. (b) Suponga que se trata con un exceso de  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  una disolución acuosa del compuesto. ¿Cuántos moles de  $\text{AgCl}(\text{s})$  se forman por mol de  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ ?

**Solución** (a) **Análisis y estrategia:** Se da el número de coordinación del Pd(II) y los demás grupos del compuesto. Para escribir la fórmula correctamente, es necesario establecer cuáles ligandos están unidos al Pd(II) en el compuesto.

**Resolución:** Por analogía con los compuestos de amoníaco del cobalto(III), cabría esperar que los tres grupos  $\text{NH}_3$  del  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$  actuaran como ligandos unidos al ion Pd(II). El cuarto ligando en torno al Pd(II) es uno de los iones cloruro. El segundo ion cloruro no es un ligando; funge sólo como anión de este compuesto iónico. Se concluye que la fórmula correcta es  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ .

(b) Es de esperar que el ion cloruro que actúa como ligando no se precipite como  $\text{AgCl}(\text{s})$  después de la reacción con  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ . Por tanto, sólo reacciona el único  $\text{Cl}^-$  “libre”. Es de esperar, por consiguiente, que se forme un mol de  $\text{AgCl}(\text{s})$  por mol de complejo. La ecuación balanceada es la siguiente:



Se trata de una reacción de metátesis (Sección 4.2) en la que uno de los cationes es el ion complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Prediga el número de iones que se producen por unidad de fórmula en una disolución acuosa de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Respuesta:** tres (el ion complejo y dos iones cloruro)



(a)

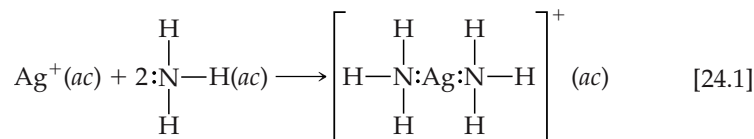


(b)

▲ **Figura 24.2** Cuando se agrega una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  a una disolución acuosa de  $\text{Fe}^{3+}$ , se forma el ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ , de color intenso.

**Enlace metal-ligando**

El enlace entre un ligando y un ion metálico es un ejemplo de interacción entre una base de Lewis y un ácido de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Debido a que los ligandos tienen pares de electrones no compartidos, pueden funcionar como bases de Lewis (donadores de pares de electrones). Los iones metálicos (en particular los iones de metales de transición) tienen orbitales de valencia vacíos; por tanto, pueden actuar como ácidos de Lewis (receptores de pares de electrones). Podemos imaginar el enlace entre el ion metálico y el ligando como el resultado de compartir un par de electrones que inicialmente pertenecía al ligando:

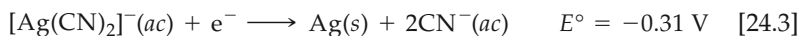


La formación de enlaces metal-ligando altera notoriamente las propiedades del ion metálico que se observan. Un complejo metálico es una especie química definida cuyas propiedades químicas son diferentes de las del ion metálico y de los ligandos que la forman. Por ejemplo, los complejos pueden tener colores que difieren espectacularmente de los colores de los iones metálicos y ligandos que los constituyen. La figura 24.2 ◀ muestra el cambio de color que se produce cuando se mezclan soluciones acuosas de  $\text{SCN}^-$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y se forma  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ .

La formación de complejos también altera de modo significativo otras propiedades de los iones metálicos, como su facilidad de oxidación o reducción. Por ejemplo, el ion  $\text{Ag}^+$  se reduce fácilmente en agua.



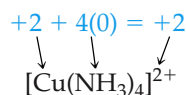
En cambio, el ion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  no se reduce con tanta facilidad porque la formación de un complejo con iones  $\text{CN}^-$  estabiliza la plata en el estado de oxidación +1.



Los iones metálicos hidratados son en realidad iones complejos en los que el ligando es agua. Así, por ejemplo, el  $\text{Fe}^{3+}(ac)$  consiste principalmente en  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . ∞ (Sección 16.11) Se forman iones complejos en soluciones acuosas a partir de reacciones en las que ligandos como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$  y  $\text{CN}^-$  toman el lugar de las moléculas de agua en la esfera de coordinación del ion metálico.

**Cargas, números de coordinación y geometrías**

La carga de un complejo es la suma de las cargas del átomo central y de los ligandos que lo rodean. En el  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  podemos deducir la carga del complejo si primero reconocemos que  $\text{SO}_4$  representa el ion sulfato y, por tanto, tiene una carga de  $2^-$ . Puesto que el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga de  $2^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Después, con base en la carga del ion complejo, se deduce el número de oxidación del cobre. Como los ligandos  $\text{NH}_3$  son moléculas neutras, el número de oxidación del cobre debe ser +2.



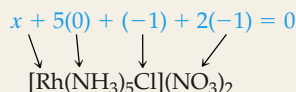
**EJERCICIO TIPO 24.2**

¿Cuál es el número de oxidación del metal central en el  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ ?

**Solución**

**Análisis y estrategia:** Para determinar el número de oxidación del átomo de Rh, es necesario definir qué cargas aportan los demás grupos de la sustancia. La carga global es cero, así que el número de oxidación del metal debe balancear la carga debida al resto del compuesto.

**Resolución:** El grupo  $\text{NO}_3$  es el anión nitrato, cuya carga es de  $1^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Los ligandos  $\text{NH}_3$  son neutros y el Cl es un ion cloruro coordinado, que tiene una carga de  $1^-$ :  $\text{Cl}^-$ . La suma de todas las cargas debe ser cero.



Por tanto, el número de oxidación del rodio,  $x$ , debe ser  $+3$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

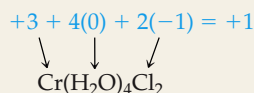
¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino(II) rodeado de dos moléculas de amoníaco y dos iones bromuro?

**Respuesta:** cero

**EJERCICIO TIPO 24.3**

Cierto ion complejo contiene un cromo(III) ligado a cuatro moléculas de agua y dos iones cloruro. ¿Cuál es su fórmula?

**Solución** El estado de oxidación del metal es  $+3$ , el agua es neutra y el cloruro tiene una carga de  $1^-$ :



La carga del ion complejo es  $1+$ :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la fórmula del complejo que se describe en el ejercicio de aplicación 24.2.

**Respuesta:**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$

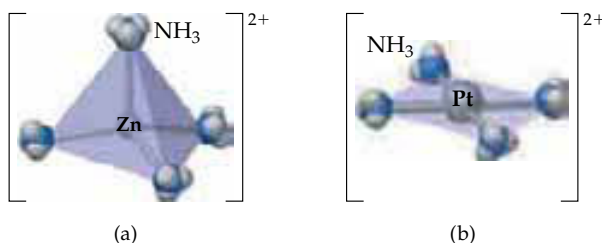
Recuérdese que el número de átomos unidos directamente al átomo metálico de un complejo es el *número de coordinación*. El átomo del ligando enlazado directamente al metal se llama **átomo donador**. El nitrógeno, por ejemplo, es el átomo donador en el complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  que se muestra en la ecuación 24.1. El ion plata del  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  tiene un número de coordinación de 2, en tanto que cada ion cobalto de los complejos de Co(III) de la tabla 24.1 tiene un número de coordinación de 6.

Ciertos iones metálicos presentan números de coordinación constantes. El número de coordinación del cromo(III) y del cobalto(III) es invariablemente de 4. Sin embargo, los números de coordinación de la mayor parte de los iones metálicos varían según el ligando de que se trate. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.

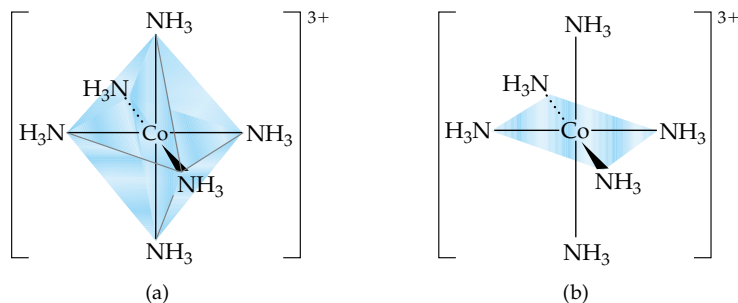
En el número de coordinación de un ion metálico suele influir el tamaño relativo del ion metálico y de los ligandos que lo rodean. A medida que aumenta el tamaño del ligando, disminuye el número de los que consiguen coordinarse al ion metálico. Así, por ejemplo, el ion hierro(III) es capaz de coordinarse a seis fluoruros en el  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , pero se coordina a sólo cuatro cloruros en el  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Los ligandos que transfieren una carga negativa considerable al metal también reducen los números de coordinación. Por ejemplo, se coordinan seis moléculas de amoníaco neutro al níquel(II) para formar  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , pero sólo se coordinan cuatro iones cianuro con carga negativa para formar  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .



► **Figura 24.3** Estructuras del (a)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  y del (b)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , que ilustran las geometrías tetraédrica y cuadrada plana, respectivamente. Éstas son las dos geometrías comunes de los complejos en los que el ion metálico tiene un número de coordinación de 4.



► **Figura 24.4** Dos representaciones de una esfera de coordinación octaédrica, que es la distribución geométrica común de los complejos en los que el ion metálico tiene un número de coordinación de 6.



Los complejos tetracoordinados tienen dos geometrías comunes, la tetraédrica y la plana cuadrada, como se muestra en la figura 24.3 ▲. La geometría tetraédrica es la más común de las dos, en especial entre los metales que no son de transición. La geometría plana cuadrada es característica de los iones de metales de transición con ocho electrones  $d$  en la capa de valencia, como el platino(II) y el oro(III).

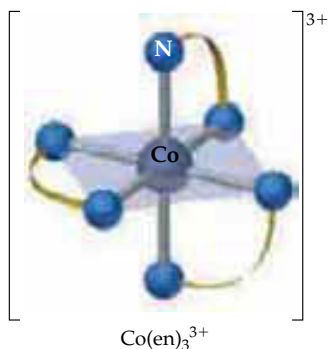
La inmensa mayoría de los complejos hexacoordinados tienen geometría octaédrica, como se muestra en la figura 24.4(a) ▲. Se suele representar el octaedro como un cuadrado plano con ligandos arriba y abajo del plano, como en la figura 24.4(b). Recuerdese, sin embargo, que todas las posiciones de un octaedro son geoméricamente equivalentes. ∞ (Sección 9.2)



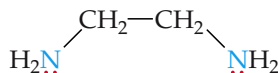
Ejercicios con el CD-ROM  
Etilendiamina  
(Ethylenediamine)

## 24.2 Ligandos con más de un átomo donador

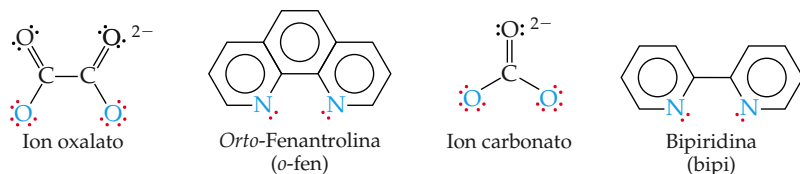
Los ligandos que hemos considerado hasta ahora, como  $\text{NH}_3$  y  $\text{Cl}^-$ , se llaman **ligandos monodentados** (combinación de griego y latín que significa “de un diente”). Estos ligandos poseen un solo átomo donador y pueden ocupar un solo sitio en una esfera de coordinación. Ciertos ligandos tienen dos o más átomos donadores capaces de coordinarse simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación. A éstos se les llama **ligandos polidentados** (“de muchos dientes”). Debido a que parecen sujetar el metal entre dos o más átomos donadores, los ligandos polidentados se conocen también como **agentes quelantes** (de la palabra griega *chele*, “pinza”). Un ligando de este tipo es la *etilendiamina*.



▲ **Figura 24.5** Ion  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , donde se ve cómo cada ligando bidentado de etilendiamina es capaz de ocupar dos posiciones de la esfera de coordinación.



La etilendiamina, que se abrevia en, tiene dos átomos de nitrógeno (se muestran en color) con pares de electrones no compartidos. Estos átomos donadores están lo suficientemente separados como para que el ligando pueda envolver el ion metálico y los dos átomos de nitrógeno se enlacen simultáneamente al metal en posiciones adyacentes. En la figura 24.5 ◀ se muestra el ion  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , que contiene tres ligandos de etilendiamina en la esfera octaédrica de coordinación del cobalto(III). Advierta que se ha representado la etilendiamina mediante una notación abreviada como dos átomos de nitrógeno conectados por un arco. La etilendiamina es un **ligando**

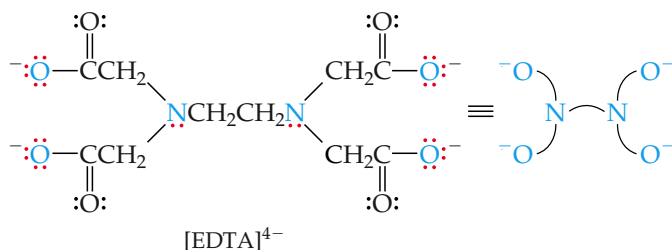


Ejercicios con el CD-ROM  
Ion oxalato  
(Oxalate Ion)

▲ **Figura 24.6** Estructuras de algunos ligandos bidentados. Los átomos que se coordinan se muestran en azul.

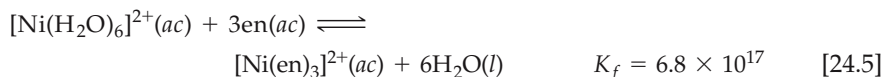
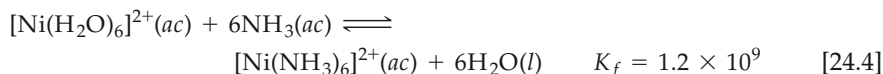
**bidentado** (ligando “de dos dientes”) porque puede ocupar dos sitios de coordinación. En la figura 24.6 ▲ se muestra la estructura de otros ligandos bidentados.

El ion etilendiaminotetraacetato, que se abrevia  $[\text{EDTA}]^{4-}$ , es un importante ligando polidentado con seis átomos donadores.



Este ion puede envolver el ion metálico usando sus seis átomos donadores, como se muestra en la figura 24.7 ►, aunque a veces se une a un metal con sólo cinco de ellos.

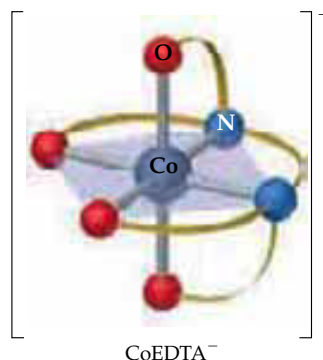
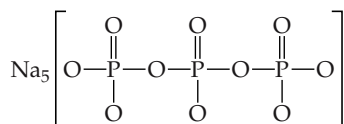
En general, los ligandos quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines. Las constantes de formación de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  y de  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , que se muestran en las ecuaciones 24.4 y 24.5, ilustran esta observación.



Aunque el átomo donador es nitrógeno en ambos casos, el  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  tiene una constante de formación  $10^8$  veces más grande que la del  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . La magnitud generalmente mayor de las constantes de formación de los ligandos polidentados en comparación con las de los ligandos monodentados correspondientes se conoce como **efecto del quelato**. En el recuadro de “Una perspectiva más detallada” de esta sección se examina el origen de este efecto.

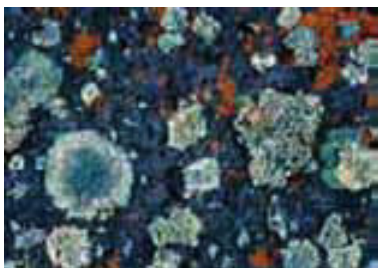
Se suelen emplear agentes quelantes para impedir una o más de las reacciones ordinarias de un ion metálico sin retirarlo efectivamente de la disolución. Por ejemplo, en muchos casos se puede formar un complejo con el ion metálico que interfiere en un análisis químico y eliminar de este modo su interferencia. En cierto sentido, el agente quelante oculta al ion metálico. Es por esto que los científicos suelen referirse a estos ligandos como agentes secuestrantes. (La palabra *secuestrar* significa quitar, apartar o separar.)

Los fosfatos como el tripolifosfato de sodio, que aquí se muestra, se utilizan para acomplejar o secuestrar iones metálicos del agua dura a fin de que estos iones no estorben la acción del jabón o los detergentes. ∞ (Sección 18.6)



▲ **Figura 24.7** Ion  $[\text{CoEDTA}]^-$ , donde se ve cómo el ion etilendiaminotetraacetato es capaz de envolver un ion metálico al ocupar seis posiciones de la esfera de coordinación.

Ejercicios con el CD-ROM  
 $[\text{EDTA}]^{4-}$   
( $[\text{EDTA}]^{4-}$ )



▲ **Figura 24.8** Líquenes que crecen sobre la superficie de una roca. Los líquenes obtienen de diversas fuentes los nutrientes que necesitan para crecer. Por medio de agentes quelantes, consiguen extraer los elementos metálicos necesarios de las rocas sobre las que crecen.

Los agentes quelantes como el EDTA se usan en productos de consumo, entre ellos muchos alimentos preparados como aderezos para ensalada y postres congelados, para formar complejos con los iones metálicos presentes en cantidades muy pequeñas que catalizan las reacciones de descomposición. Los agentes quelantes se usan en medicina para eliminar iones metálicos como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , que son perjudiciales para la salud. Un método para tratar el envenenamiento con plomo consiste en administrar  $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ . El EDTA forma un quelato con el plomo, lo cual permite eliminar el metal a través de la orina. Los agentes quelantes también son muy comunes en la naturaleza. Los musgos y líquenes secretan agentes quelantes para capturar los iones metálicos de las rocas en las que habitan (Figura 24.8 ◀).

### Metales y quelatos en los sistemas vivos

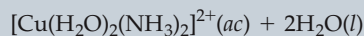
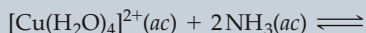
Diez de los 29 elementos que, según se sabe, son necesarios para la vida humana son metales de transición. ∞ (“Química y vida”, Sección 2.7) Estos diez (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Cd) deben su importancia principalmente a su capacidad para formar complejos con diversos grupos donadores presentes en los sistemas biológicos. Los iones metálicos son parte integral de muchas enzimas, que son los catalizadores del organismo. ∞ (Sección 14.7)

Aunque nuestro organismo requiere sólo pequeñas cantidades de metales, las deficiencias de éstos dan origen a graves enfermedades. Por ejemplo, una deficiencia de manganeso provoca trastornos convulsivos. Algunos enfermos de epilepsia han mejorado cuando se agrega manganeso a su dieta.

Entre los agentes quelantes más importantes de la naturaleza se cuentan los derivados de la molécula de *porfina*, la cual se muestra en la figura 24.10 ▶. Esta molécula se coordina a un metal usando sus cuatro átomos de nitrógeno como donadores. Al ocurrir la coordinación al metal, se desplazan los dos átomos de H que están unidos al nitrógeno. Los complejos derivados de la porfina se llaman **porfirinas**. Las distintas porfirinas contienen diferentes iones metálicos, y tienen diversos grupos sustituyentes unidos a los átomos de carbono de la periferia del ligando. Dos de las porfirinas o compuestos semejantes a las porfirinas más importantes son el *hemo* y la *clorofila*, que contienen Fe(II) y Mg(II), respectivamente.

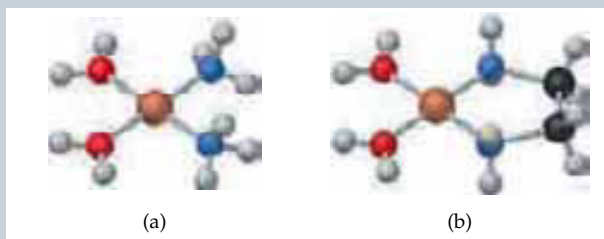
### Una perspectiva más detallada Entropía y el efecto del quelato

Cuando estudiamos la termodinámica con más detenimiento en el capítulo 19, aprendimos que muchos procesos químicos son impulsados por cambios positivos de la entropía del sistema. ∞ (Sección 19.3) La estabilidad especial que se asocia con la formación de quelatos, conocida como *efecto del quelato*, también se explica examinando los cambios de entropía que se producen cuando se enlazan ligandos polidentados a un ion metálico. A fin de comprender mejor este efecto, examinemos algunas reacciones en las que se sustituyen dos ligandos  $\text{H}_2\text{O}$  del complejo cuadrado plano de Cu(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  por otros ligandos. Primero, consideremos la sustitución de los ligandos  $\text{H}_2\text{O}$  por ligandos  $\text{NH}_3$  a  $27^\circ\text{C}$  para formar  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , la estructura que se muestra en la figura 24.9(a) ▶.



$$\Delta H^\circ = -46 \text{ kJ}; \quad \Delta S^\circ = -8.4 \text{ J/K}; \quad \Delta G^\circ = -43 \text{ kJ}$$

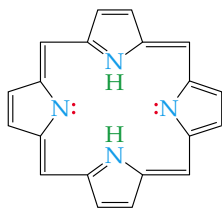
Los datos termodinámicos nos proporcionan información acerca de la capacidad relativa del  $\text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{NH}_3$  para servir como ligandos en estos sistemas. En general, el  $\text{NH}_3$  se une más estrechamente a los iones metálicos que el  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que las reacciones de sustitución de este tipo son exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ). El enlace más fuerte de los ligandos  $\text{NH}_3$  también provoca que el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  sea más rígido, y esto es probablemente la razón por la que el cambio de entropía de la reacción es levemente



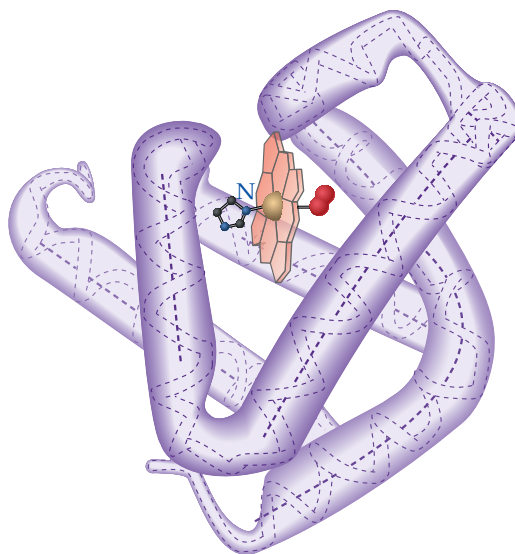
▲ **Figura 24.9** Representaciones de esferas y varillas de los complejos cuadrados planos (a)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  y (b)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ . Las esferas rojas representan los ligandos  $\text{H}_2\text{O}$ , y las esferas azules, los ligandos  $\text{NH}_3$ .

negativo. La ecuación 19.18 permite utilizar el valor de  $\Delta G^\circ$  para calcular la constante de equilibrio de la reacción a  $27^\circ\text{C}$ . El valor resultante,  $K_{\text{eq}} = 3.1 \times 10^7$ , nos indica que el equilibrio está muy desplazado a la derecha, en favor de la sustitución de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{NH}_3$ . En este equilibrio, el cambio de entalpía es lo suficientemente grande y negativo para vencer el cambio negativo de la entropía.

¿Cómo cambia esta situación si en vez de dos ligandos  $\text{NH}_3$  se usa un solo ligando bidentado, etilendiamina (en), para formar  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$  [Figura 24.9(b)]? La reacción de equilibrio y los datos termodinámicos son:

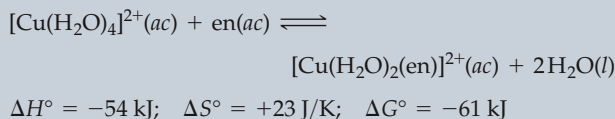


▲ **Figura 24.10** Estructura de la molécula de porfina. Esta molécula forma un ligando tetradentado al perder los dos protones unidos a los átomos de nitrógeno. La porfina es el componente básico de las porfirinas, unos complejos que desempeñan diversas funciones importantes en la naturaleza.



▲ **Figura 24.11** Estructura de la mioglobina, una proteína que almacena oxígeno en las células. La mioglobina tiene un peso molecular de alrededor de 18,000 uma y contiene una unidad de hemo, simbolizada por el disco rojo. La unidad de hemo está enlazada a la proteína por medio de un ligando nitrogenado, representado aquí por la N azul de la izquierda. La forma oxigenada tiene una molécula de  $O_2$  coordinada al grupo hemo, como se muestra. El cilindro púrpura continuo representa la estructura tridimensional de la cadena proteínica. Las líneas punteadas representan las secciones helicoidales. La proteína se pliega para formar una especie de bolsa para el grupo hemo.

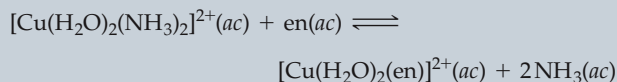
La figura 24.11 ▲ muestra una estructura esquemática de la mioglobina, una proteína que contiene un grupo hemo. La mioglobina es una *proteína globular*, es decir, que se pliega hasta adoptar una forma compacta aproximadamente esférica. Las proteínas globulares son por lo general solubles en agua y tienen movilidad dentro



El ligando en se enlaza con un poco más de fuerza a un ion  $Cu^{2+}$  que dos ligandos  $NH_3$ , por lo que el cambio de entalpía al formarse  $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$  es levemente más negativo que en el caso del  $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ . Sin embargo, hay una gran diferencia en el cambio de entropía. En tanto que el cambio de entropía para formar  $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$  es negativo, el cambio de entropía para formar  $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$  es positivo, lo que indica un mayor grado de desorden. Esta observación se explica con base en los conceptos analizados en la sección 19.4. Puesto que un solo ligando en ocupa dos sitios de coordinación, se liberan dos moléculas de  $H_2O$  al enlazar un ligando en. Por tanto, hay tres moléculas en el lado derecho de la ecuación, y sólo dos en el lado izquierdo, las cuales son parte de la misma disolución acuosa. El mayor número de moléculas a la derecha origina el cambio positivo de entropía del equilibrio. El valor ligeramente más negativo de  $\Delta H^\circ$ , aunado al cambio positivo de entropía, da lugar a un valor mucho más negativo de  $\Delta G^\circ$  y, por consiguiente, a una constante de equilibrio más grande:  $K_{eq} = 4.2 \times 10^{10}$ .

Podemos combinar las ecuaciones anteriores para mostrar que la formación de  $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$  tiene preferencia desde el punto de

vista termodinámico sobre la formación de  $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ . Si se suma la segunda reacción a la inversa de la primera se obtiene



Los datos termodinámicos de esta reacción de equilibrio se obtienen a partir de los indicados previamente.

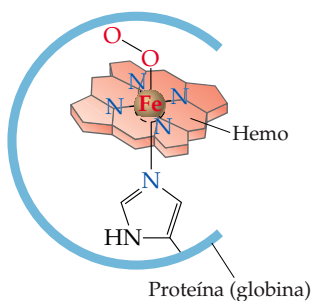
$$\Delta H^\circ = (-54 \text{ kJ}) - (-46 \text{ kJ}) = -8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = (+23 \text{ J/K}) - (-8.4 \text{ J/K}) = +31 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = (-61 \text{ kJ}) - (-43 \text{ kJ}) = -18 \text{ kJ}$$

Adviértase que, a  $27^\circ C$  (300 K), la contribución entrópica ( $-T\Delta S^\circ$ ) al cambio de energía libre es negativa y de magnitud mayor que la contribución entálpica ( $\Delta H^\circ$ ). El valor resultante de la  $K_{eq}$  de esta reacción,  $1.4 \times 10^3$ , muestra que la formación del complejo quelato es mucho más favorable.

El efecto del quelato es importante en bioquímica y en biología molecular. La estabilización termodinámica adicional que aportan los efectos entrópicos contribuye a estabilizar los complejos metal-quelato biológicos, como las porfirinas, y permite que ocurran cambios en el estado de oxidación del ion metálico sin que se pierda la integridad estructural del complejo.

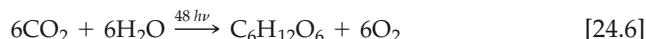


▲ **Figura 24.12** Representación esquemática de la oximioglobina u oxihemoglobina. El hierro está unido a cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina, a un nitrógeno de la proteína circundante y a una molécula de  $O_2$ .

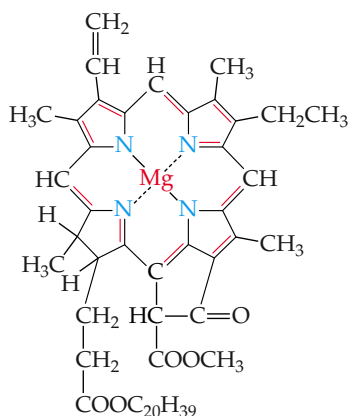
de las células. La mioglobina se encuentra en las células del músculo esquelético, en particular en las focas, ballenas y delfines. Esta proteína almacena el oxígeno en las células hasta que se necesita para las actividades metabólicas. La hemoglobina, la proteína que transporta el oxígeno en la sangre humana, se compone de cuatro subunidades con hemo, cada una de las cuales es muy parecida a la mioglobina.

En la figura 24.12 ◀ se ilustra la coordinación del hierro en la mioglobina y en la hemoglobina. El hierro está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina y a un átomo de nitrógeno de la cadena proteínica. La sexta posición en torno al hierro está ocupada ya sea por  $O_2$  (en la oxihemoglobina, la forma roja brillante) o por agua (en la desoxihemoglobina, la forma roja púrpura). En la figura 24.12 se muestra la forma oxi. Ciertas sustancias, como el CO, son tóxicas debido a que se unen al hierro con más fuerza que el  $O_2$ . ∞ (Sección 18.4)

Las **clorofilas**, que son porfirinas que contienen  $Mg(II)$ , son los componentes clave en la conversión de la energía solar en formas susceptibles de ser utilizadas por los organismos vivos. Este proceso, llamado **fotosíntesis**, se lleva a cabo en las hojas de las plantas verdes. En la fotosíntesis se transforman el dióxido de carbono y el agua en carbohidratos, con desprendimiento de oxígeno.



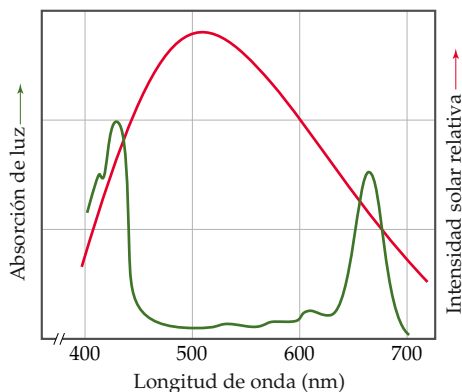
El producto de esta reacción es la glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ , que sirve como combustible en los sistemas biológicos. ∞ (Sección 5.8) La formación de un mol de glucosa requiere la absorción de 48 mol de fotones de luz solar o de otras fuentes de luz. Los pigmentos de las hojas de las plantas que contienen clorofila se encargan de absorber estos fotones. En la figura 24.13 ◀ se muestra la estructura de la clorofila más abundante, llamada clorofila *a*.



▲ **Figura 24.13** Estructura de la clorofila *a*. Todas las moléculas de clorofila son semejantes en lo esencial; solamente difieren en detalles de las cadenas laterales.

Las clorofilas contienen un ion  $Mg^{2+}$  unido a cuatro átomos de nitrógeno dispuestos en torno al metal en una formación plana. Los átomos de nitrógeno son parte de un anillo del tipo de la porfirina (Figura 24.10). La serie de dobles enlaces alternados, o *conjugados*, del anillo que rodea el ion metálico es similar a los que se encuentran en muchos colorantes orgánicos. ∞ (“La química en acción”, Sección 9.8) Este sistema de dobles enlaces conjugados hace posible que la clorofila absorba luz intensamente en la región visible del espectro. La figura 24.14 ▼ compara el espectro de absorción de la clorofila con la distribución de la energía solar visible en la superficie terrestre. La clorofila es verde porque absorbe luz roja (máximo de absorción a 655 nm) y luz azul (máximo de absorción a 430 nm) y transmite la luz verde.

La energía solar absorbida por la clorofila se transforma en energía química mediante una serie de etapas complejas. Esta energía almacenada se utiliza después para desplazar la reacción de la ecuación 24.6 a la derecha, en un sentido en el que ésta es muy endotérmica. La fotosíntesis de las plantas es la máquina de conversión de energía solar de la naturaleza; todos los sistemas vivos de la Tierra dependen de ella para seguir existiendo (Figura. 24.15 ▼).



▲ **Figura 24.14** Espectro de absorción de la clorofila (curva verde), comparado con la radiación solar en el nivel del suelo (curva roja).



▲ **Figura 24.15** La absorción y conversión de energía solar que tiene lugar en las hojas proporciona la energía necesaria para impulsar todos los procesos vitales de la planta, incluso su crecimiento.



## Química y vida La batalla por el hierro en los sistemas vivos

Aunque el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro suficiente para satisfacer sus necesidades. En consecuencia, la anemia por deficiencia de hierro es un problema común en los seres humanos. En las plantas también es común la clorosis, una deficiencia de hierro que da por resultado el amarillamiento de las hojas. Los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro porque casi todos los compuestos de hierro presentes en la naturaleza son muy poco solubles en agua. Los microorganismos se han adaptado a este problema secretando un compuesto que se une al hierro, llamado *sideróforo*, y que forma con el hierro(III) un complejo soluble en agua y sumamente estable. Un complejo de este tipo es el *ferricromo*, cuya estructura se muestra en la figura 24.16 ▼. La fuerza con la que un sideróforo se une al hierro es tan grande, que es capaz de extraer hierro de objetos de vidrio Pyrex<sup>MR</sup>, y solubiliza con facilidad el hierro de los óxidos de hierro.

La carga global del ferricromo es cero; esto permite al complejo atravesar las paredes celulares, que son bastante hidrofóbicas. Cuando se agrega una disolución diluida de ferricromo a una suspensión de células, al cabo de una hora el hierro se encuentra en su totalidad en el interior de las células. Cuando el ferricromo entra en la célula, se le quita el hierro mediante una reacción catalizada por enzimas que reduce el hierro a hierro(II). El hierro en este estado de oxidación más bajo no es coordinado fuertemente por el sideróforo. Así pues, los microorganismos se hacen de hierro excretando un sideróforo en su entorno inmediato e introduciendo después el complejo de hierro resultante en la célula. El proceso completo se ilustra en la figura 24.17 ▲.

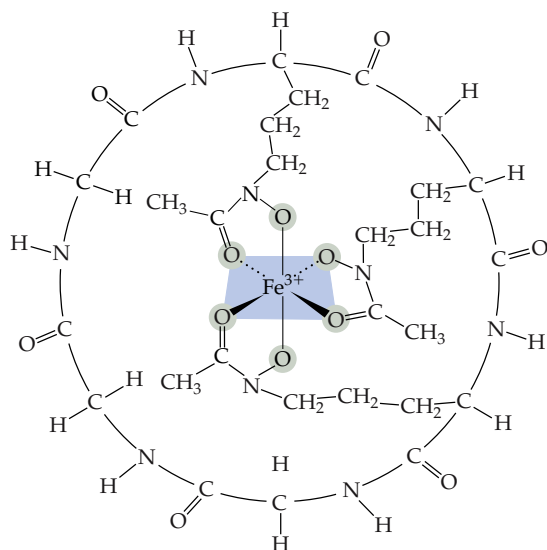
Los seres humanos asimilamos el hierro de los alimentos en el intestino. Una proteína llamada *transferrina* captura el hierro y lo transporta a través de la pared intestinal para distribuirlo a otros tejidos del organismo. Un adulto normal tiene un total aproximado de

4 g de hierro. En un momento dado, alrededor de 3 g o 75% de este hierro están en la sangre, principalmente en forma de hemoglobina. La mayor parte del resto está en la transferrina.

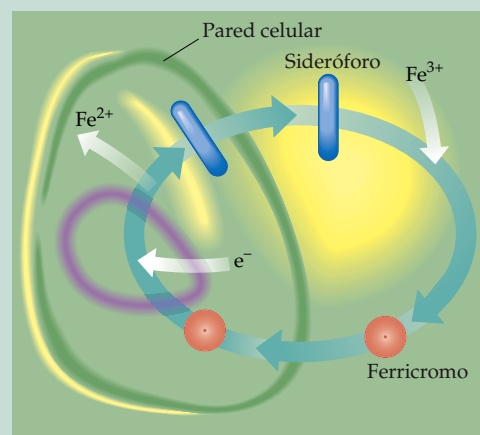
Una bacteria que infecta la sangre necesita una fuente de hierro para crecer y reproducirse. La bacteria excreta un sideróforo en la sangre para competir con la transferrina por el hierro que ésta posee. Las constantes de formación del complejo de hierro son aproximadamente iguales en el caso de la transferrina y de los sideróforos. Cuanto más hierro esté disponible para la bacteria, tanto más rápidamente se reproducirá ésta y, por tanto, más daño podrá ocasionar. Hace algunos años, las clínicas de Nueva Zelanda administraban suplementos de hierro a los infantes poco después del nacimiento. Sin embargo, la incidencia de ciertas infecciones bacterianas era ocho veces mayor en los infantes tratados que en los no tratados. Cabe suponer que la presencia en la sangre de más hierro que el estrictamente necesario facilita a las bacterias la obtención del hierro que necesitan para crecer y reproducirse.

En Estados Unidos es práctica médica común complementar con hierro la fórmula infantil en algún momento durante el primer año de vida porque la leche humana está prácticamente desprovista de hierro. Dado lo que ahora se conoce acerca del metabolismo del hierro en las bacterias, muchos investigadores del campo de la nutrición consideran que, en general, los suplementos de hierro no se justifican ni son prudentes.

Para que las bacterias continúen multiplicándose en el torrente sanguíneo, deben sintetizar reservas adicionales de sideróforos. Sin embargo, la síntesis de sideróforos en las bacterias se hace más lenta a medida que la temperatura aumenta por encima de la temperatura corporal media de 37°C, y se detiene por completo a 40°C. Esto sugiere que la fiebre en presencia de un microbio invasor es un mecanismo que el cuerpo utiliza para privar a las bacterias de hierro.



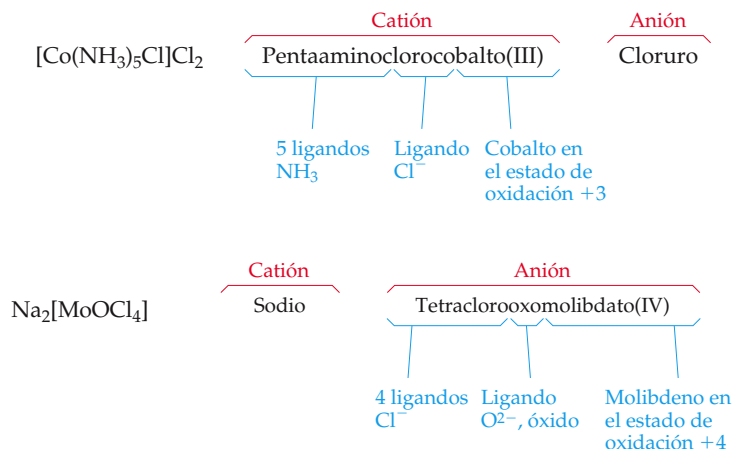
▲ **Figura 24.16** Estructura del ferricromo. En este complejo el ion  $\text{Fe}^{3+}$  está coordinado por seis átomos de oxígeno. El complejo es muy estable; tiene una constante de formación de alrededor de  $10^{30}$ . La carga global del complejo es cero.



▲ **Figura 24.17** Sistema de transporte de hierro de una célula bacteriana. El ligando que se une al hierro, llamado sideróforo, se sintetiza en el interior de la célula y se excreta en el medio circundante, donde reacciona con el ion  $\text{Fe}^{3+}$  para formar ferricromo, que luego es absorbido por la célula. El ferricromo se reduce dentro de la célula y forma  $\text{Fe}^{2+}$ , que no está fuertemente unido al sideróforo. Una vez que ha liberado el hierro para ser utilizado en la célula, el sideróforo puede ser devuelto al medio para usarse de nuevo.

## 24.3 Nomenclatura de la química de coordinación

Cuando se descubrieron los complejos y se conocían pocos de ellos, se les dio nombre de acuerdo con el químico que los preparó originalmente. Aún persisten unos cuantos de estos nombres; por ejemplo, la sustancia roja  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$  todavía se conoce como sal de Reinecke. Una vez que se comprendieron mejor las estructuras de los complejos, fue posible darles nombre de una manera más sistemática. Consideremos dos ejemplos:



Estos ejemplos ilustran cómo se nombran los compuestos de coordinación. Las reglas que gobiernan la nomenclatura de esta clase de sustancias son las siguientes:

1. Para nombrar las sales, se da primero el nombre del anión, y luego el nombre del catión. Así, en el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  se nombra primero el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  y después el  $\text{Cl}^-$ .
2. Dentro de un ion o molécula compleja, se nombran los ligandos antes que el metal. Los ligandos se enumeran en orden alfabético, sin tener en cuenta la carga del ligando. Los prefijos que indican el número de ligandos no se consideran como parte del nombre del ligando al establecer el orden alfabético. Así, en el ion  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  se nombran primero los ligandos de amoníaco, después el cloruro y al final el metal: pentaaminoclorocobalto(III). Al escribir la fórmula, en cambio, se indica el metal en primer término.
3. Los nombres de los ligandos aniónicos terminan en la letra o (las terminaciones -uro e -ido se acortan a o); los neutros llevan ordinariamente el nombre de las moléculas originales. En la tabla 24.2 ▼. Se muestran algunos ligandos comunes con sus nombres. Se dan nombres especiales al  $\text{H}_2\text{O}$  (acu), al  $\text{NH}_3$  (amino) y al  $\text{CO}$  (carbonilo). Por ejemplo, el nombre del  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  sería ion diamodiaminodicianohierro(III).

**TABLA 24.2** Algunos ligandos comunes

Ligando	Nombre en complejos	Ligando	Nombre en complejos
Azida, $\text{N}_3^-$	Azido	Oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Bromuro, $\text{Br}^-$	Bromo	Óxido, $\text{O}^{2-}$	Oxo
Cloruro, $\text{Cl}^-$	Cloro	Amoníaco, $\text{NH}_3$	Amino
Cianuro, $\text{CN}^-$	Ciano	Monóxido de carbono, $\text{CO}$	Carbonilo
Fluoruro, $\text{F}^-$	Fluoro	Etilendiamina, en	Etilendiamino
Hidróxido, $\text{OH}^-$	Hidroxo	Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridino
Carbonato, $\text{CO}_3^{2-}$	Carbonato	Agua, $\text{H}_2\text{O}$	Acuo

- Se usan prefijos griegos (di-, tri-, tetra-, penta- y hexa) para indicar el número de cada clase de ligando cuando está presente más de uno. Si el ligando mismo contiene un prefijo de este tipo (por ejemplo, etilendiamina), se usan otros prefijos (bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, hexakis-) y el nombre del ligando se encierra entre paréntesis. Por ejemplo, el nombre del  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$  es bromuro de tris(etilendiamino)cobalto(III).
- Si el complejo es un anión, su nombre termina en -ato. Por ejemplo, el nombre del compuesto  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  es hexacianoferrato(II) de potasio, y el del ion  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  es ion tetraclorocobaltato(II).
- El número de oxidación del metal se indica entre paréntesis con números romanos en seguida del nombre del metal.

Las sustancias siguientes y sus nombres demuestran la aplicación de estas reglas:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	bromuro de hexaaminoníquel(II)
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})]\text{Cl}_2$	cloruro de acuacianobis(etilendiamino)cobalto(III)
$\text{Na}_2[\text{MoOCl}_4]$	tetraclorooxomolibdato(IV) de sodio

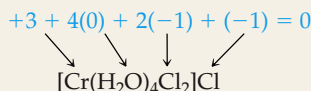
#### EJERCICIO TIPO 24.4

Nombre los compuestos siguientes: (a)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ; (b)  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

#### Solución

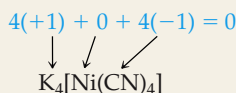
**Análisis y estrategia:** Para nombrar los complejos es preciso definir los ligandos de los complejos y sus nombres, así como el estado de oxidación del ion metálico. Después se integra la información siguiendo las reglas ya señaladas.

**Resolución:** (a) Hay cuatro moléculas de agua, las cuales se indican como tetraacu, y dos iones cloruro, que se indican como dicloro. El estado de oxidación del Cr es +3.



cloruro de tetraacuodidiclorocromo(III)

(b) El complejo tiene cuatro iones cianuro,  $\text{CN}^-$ , que se indican como tetraciano. El estado de oxidación del níquel es cero.



Puesto que el complejo es un anión, el metal se indica como nicolato(0) (no se dice *níquelato* para evitar confusiones con el término *quelato*). Juntando todas las partes y nombrando en primer término el catión se tiene

tetracianonicolato(0) de potasio

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Nombre los compuestos siguientes: (a)  $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]\text{NO}_3$ ; (b)  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuBr}_4]$ . (c) Escriba la fórmula del diacuodioxalorutenato(III) de sodio.

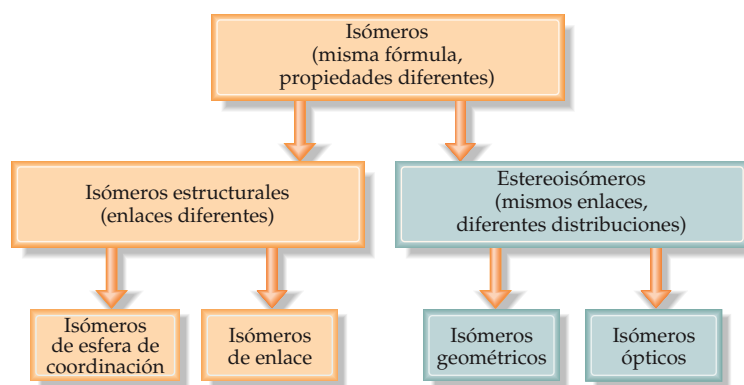
**Respuestas:** (a) nitrato de triaminotribromomolibdeno(IV); (b) tetrabromocuprato(II) de amonio (c)  $\text{Na}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

## 24.4 Isomería

Cuando dos o más compuestos tienen la misma composición pero sus átomos están distribuidos de distinto modo se les llama **isómeros**. La isomería, esto es, la existencia de isómeros es un rasgo característico de los compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Aunque los isómeros se componen del mismo conjunto de átomos, por lo regular difieren en una o más propiedades físicas o químicas como color, solubilidad o velocidad de reacción con algún reactivo. Examinaremos dos clases principales de isómeros de compuestos de coordinación: los **isómeros estructurales**, que



► **Figura 24.18** Formas de isomería de los compuestos de coordinación.



tienen enlaces distintos, y los **estereoisómeros**, cuyos enlaces son los mismos pero están dispuestos de forma diferente en el espacio. Cada una de estas clases tiene además subclases, como se muestra en la figura 24.18 ▲.

### Isomería estructural

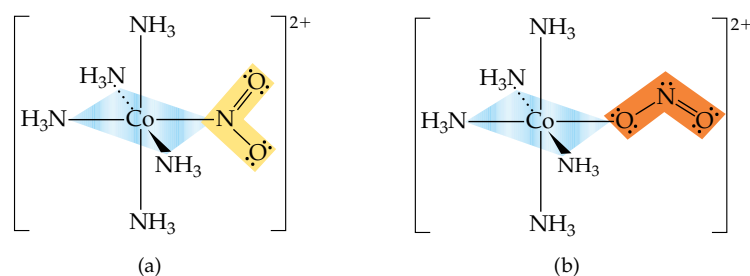
Se conocen muchos tipos de isomería estructural en la química de coordinación. La figura 24.18 proporciona dos ejemplos: isomería de enlace e isomería de esfera de coordinación. La **isomería de enlace** es un tipo relativamente raro aunque interesante que se presenta cuando un ligando en particular es capaz de coordinarse a un metal de dos modos diferentes. Por ejemplo, el ion nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , se puede coordinar por medio del átomo de nitrógeno o bien del átomo de oxígeno, como se muestra en la figura 24.19 ▼. Cuando se coordina por medio del átomo de nitrógeno, el ligando  $\text{NO}_2^-$  se llama *nitro*; cuando se coordina por medio del átomo de oxígeno, se llama *nitrito* y se escribe por lo general  $\text{ONO}^-$ . Los isómeros que se muestran en la figura 24.19 tienen propiedades diferentes. Por ejemplo, el isómero unido por el N es amarillo, en tanto que el isómero unido por el O es rojo. Otro ligando capaz de coordinarse por medio de uno u otro de dos átomos donadores es el tiocianato,  $\text{SCN}^-$ , cuyos átomos donadores potenciales son el N y el S.

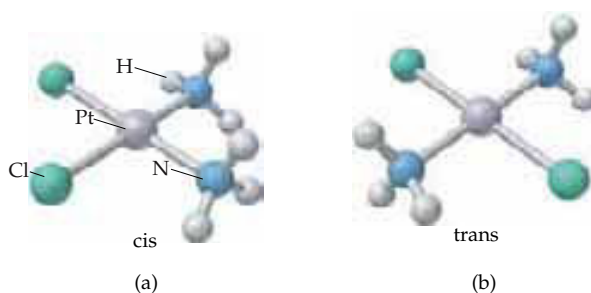
Los **isómeros de esfera de coordinación** difieren en cuanto a los ligandos que están unidos directamente al metal, en contraposición a los que están fuera de la esfera de coordinación en la red sólida. Por ejemplo, el  $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  existe en tres formas comunes:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (un compuesto violeta),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (un compuesto verde) y  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (también un compuesto verde). En los dos compuestos verdes los iones cloruro han desplazado el agua de la esfera de coordinación, la cual ocupa un lugar en la red cristalina.

### Estereoisomería

La estereoisomería es la forma más importante de isomería. Los **estereoisómeros** tienen los mismos enlaces químicos pero diferente disposición espacial. Por ejemplo, en el complejo cuadrado plano  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , los ligandos cloro pueden estar adyacentes

► **Figura 24.19** Isómeros (a) amarillo unido por el N y (b) rojo unido por el O del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ .





◀ **Figura 24.20** Isómeros geométricos (a) *cis* y (b) *trans* del complejo cuadrado plano  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

u opuestos uno al otro, como se ilustra en la figura 24.20 ▲. Esta forma específica de isomería, en la que los enlaces son los mismos pero la disposición de los átomos es diferente, se llama **isomería geométrica**. El isómero de la figura 24.20(a), con ligandos similares en posiciones adyacentes, se denomina isómero *cis*. El isómero de la figura 24.20(b), con ligandos similares opuestos uno al otro, se llama isómero *trans*. Los isómeros geométricos tienen por lo general propiedades diferentes, como su color, su solubilidad y sus puntos de fusión y de ebullición. También pueden tener reactividades químicas notoriamente distintas. Por ejemplo, el *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , también llamado *cisplatino*, es eficaz en el tratamiento del cáncer testicular y de los ovarios, así como de otros tipos de cáncer; en cambio, el isómero *trans* no lo es.

La isomería geométrica también es posible en los complejos octaédricos cuando están presentes dos o más ligandos diferentes. En la figura 24.1 se mostraron los isómeros *cis* y *trans* del ion tetraaminocobalto(III). Como se indicó en la Sección 24.1 y en la tabla 24.1, estos dos isómeros son de diferente color. Sus sales también presentan diferente solubilidad en agua.

Debido a que todos los vértices de un tetraedro están adyacentes unos a otros, en los complejos tetraédricos no se observa isomería *cis-trans*.

### EJERCICIO TIPO 24.5

La estructura de Lewis de la molécula de CO indica que ésta tiene un par solitario en el átomo de C y uno en el átomo de O ( $:\text{C}\equiv\text{C}:$ ). Cuando el CO se enlaza a un átomo de metal de transición, casi siempre lo hace mediante el par solitario del átomo de C. ¿Cuántos isómeros geométricos existen del tetracarbonildiclorohierro(II)?

#### Solución

**Análisis y estrategia:** Dado el nombre de un complejo, se debe establecer su fórmula química, proponer una geometría probable y determinar luego el número de isómeros.

**Resolución:** El nombre indica que el complejo tiene cuatro ligandos carbonilo (CO) y dos ligandos cloro ( $\text{Cl}^-$ ), de modo que su fórmula es  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ . Por tanto, el complejo tiene un número de coordinación de 6, y cabe suponer que su geometría es octaédrica. Al igual que el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  (Figura 24.1), tiene cuatro ligandos de un tipo y dos de otro; en consecuencia, presenta dos isómeros: uno con los ligandos  $\text{Cl}^-$  opuestos uno al otro respecto al metal (*trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ) y uno con los ligandos  $\text{Cl}^-$  adyacentes (*cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ).

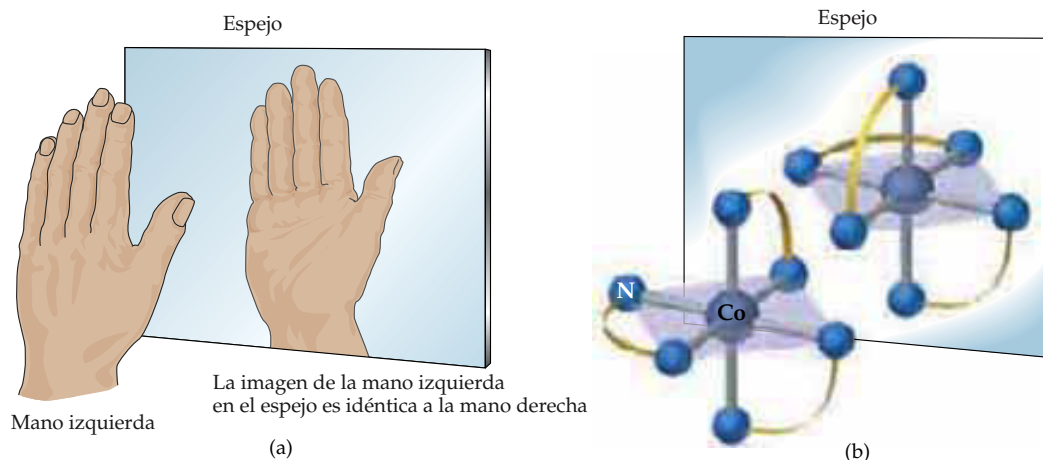
En principio, el ligando CO podría presentar isomería de enlace si se uniese a un metal mediante el par solitario del átomo de O. Cuando está enlazado de este modo, un ligando CO recibe el nombre de ligando *isocarbonilo*. Los complejos metálicos de isocarbonilo son extremadamente raros, y normalmente no es necesario considerar la posibilidad de que el CO se enlace de esta manera.

**Comentario:** En general, se puede determinar el número de isómeros de un complejo haciendo una serie de dibujos con los ligandos en diferentes posiciones. Sin embargo, es fácil sobrestimar el número de isómeros geométricos. A veces se considera erróneamente como isómeros diferentes las distintas orientaciones de un mismo isómero. Si se puede hacer girar dos estructuras de modo que sean equivalentes, no son isómeros la una de la otra. El problema de identificar isómeros se complica por la dificultad que solemos tener para visualizar moléculas tridimensionales a partir de su representación bidimensional. A veces es más fácil determinar el número de isómeros con ayuda de modelos tridimensionales.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuántos isómeros existen del  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$  cuadrado plano?

**Respuesta:** dos



▲ **Figura 24.21** De igual modo que nuestras manos son imágenes en el espejo una de la otra, imposibles de superponer (a), también lo son los isómeros ópticos, como los dos isómeros ópticos de  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  en (b).

Ejercicios con el CD-ROM  
Isomería  
(Isomerism)

Un segundo tipo de estereoisomería es el que se conoce como **isomería óptica**. Los isómeros ópticos, llamados **enantiómeros**, son imágenes en el espejo que no se pueden superponer una en otra. Se parecen entre sí del mismo modo que nuestra mano izquierda se parece a la derecha. Si miramos nuestra mano izquierda en un espejo, la imagen es idéntica a nuestra mano derecha [Figura 24.21(a) ▲]. Por más que lo intentemos, jamás podremos superponer ambas manos. Un ejemplo de un complejo que presenta este tipo de isomería es el ion  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ . La figura 24.21(b) muestra los dos enantiómeros del  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  y su relación mutua de imágenes en el espejo. Del mismo modo en que no hay forma de torcer o voltear nuestra mano derecha para hacerla parecer idéntica a nuestra mano izquierda, así tampoco hay manera de dar vuelta a uno de estos enantiómeros para hacerlo idéntico al otro. De las moléculas o iones que no se pueden superponer en su imagen en el espejo se dice que son **quirales**. Las enzimas se cuentan entre las moléculas quirales más importantes y, como señalamos en la sección 24.2, muchas enzimas contienen iones metálicos complejos. Sin embargo, no es necesario que una molécula contenga un átomo metálico para ser quiral; en la sección 25.7 veremos que muchas moléculas orgánicas, incluso algunas de las que son importantes en bioquímica, son quirales.

#### EJERCICIO TIPO 24.6

¿Tiene isómeros ópticos el *cis*- o el *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ?

#### Solución

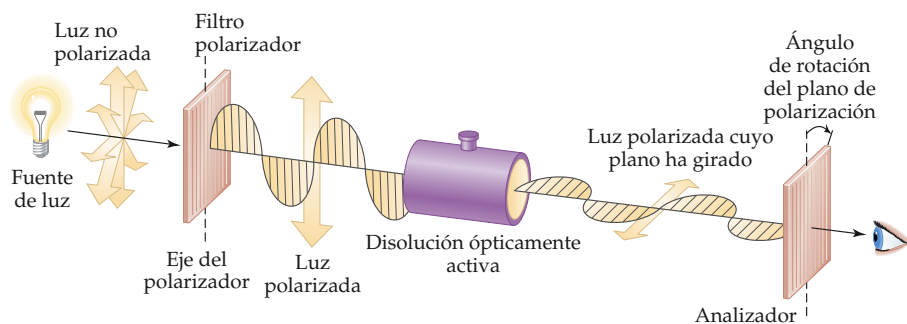
**Análisis y estrategia:** El ligando es bidentado, de modo que este complejo tiene un número de coordinación de 6. Es necesario determinar la estructura de los isómeros y averiguar si alguno de ellos se puede superponer en su imagen en el espejo.

**Resolución:** Bosquejando una estructura octaédrica (véase, por ejemplo, la Figura. 24.5), conviene dibujar los isómeros *cis*- y *trans*- del  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  y luego sus imágenes en el espejo. Adviértase que la imagen en el espejo del isómero *trans*, en el que los ligandos Cl se hallan opuestos uno al otro, es idéntica al original. En consecuencia, el *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  no presenta isomería óptica. En cambio, la imagen en el espejo del *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  es diferente del original, de modo que este complejo tiene isómeros ópticos (enantiómeros). El *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  es un complejo quiral.

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Tiene isómeros ópticos el ion complejo cuadrado plano  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{N}_3)\text{ClBr}]^-$ ?

**Respuesta:** no



▲ **Figura 24.22** Efecto de una disolución ópticamente activa en el plano de polarización de la luz polarizada en un plano. La luz no polarizada pasa a través de un polarizador. La luz polarizada resultante atraviesa luego una disolución que contiene un isómero óptico dextrorrotatorio. En consecuencia, el plano de polarización de la luz gira hacia la derecha con respecto a un observador que mira hacia la fuente de luz.

Casi todas las propiedades físicas y químicas de los isómeros ópticos son idénticas. Las propiedades de los dos isómeros ópticos difieren sólo si se encuentran en un ambiente quiral, es decir, uno en el que existe un sentido de lo izquierdo y lo derecho. Por ejemplo, en presencia de una enzima quiral puede ser que se catalice la reacción de uno de los isómeros ópticos; en cambio, el otro isómero no reacciona. En consecuencia, un isómero óptico puede producir un efecto fisiológico específico dentro del organismo, en tanto que su imagen en el espejo produce un efecto diferente, o bien ninguno. Las reacciones quirales también son extremadamente importantes en la síntesis de productos farmacéuticos y de otras sustancias químicas de importancia industrial. El Premio Nobel de Química de 2001 fue otorgado a W. S. Knowles y K. B. Sharpless de Estados Unidos y a R. Noyori de Japón por sus investigaciones sobre la catálisis de reacciones quirales.

Los isómeros ópticos se distinguen habitualmente unos de otros por su interacción con la luz polarizada en un plano. Si se polariza la luz —por ejemplo, haciéndola pasar a través de película Polaroid<sup>MR</sup>— las ondas luminosas vibran en un solo plano, como se muestra en la figura 24.22 ▲. Si la luz polarizada se hace pasar a través de una disolución que contiene un isómero óptico, el plano de polarización gira ya sea a la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj) o a la izquierda (en sentido contrario). El isómero que hace girar el plano de polarización a la derecha es **dextrorrotatorio**; se identifica como el isómero dextro, o *d* (del latín *dexter*, “derecha”). Si su imagen en el espejo hace girar el plano de polarización a la izquierda; es **levorrotatorio** y se identifica como el isómero levo, o *l* (del latín *laevus*, “izquierda”). Experimentalmente se encuentra que el isómero del  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , a la izquierda de la figura 24.21(b), es el isómero *l* de este ion. Su imagen en el espejo es el isómero *d*. Debido a su efecto sobre la luz polarizada en un plano, se dice que las moléculas quirales son **ópticamente activas**.

Cuando se prepara en el laboratorio una sustancia que tiene isómeros ópticos, por lo regular el ambiente químico en el que se lleva a cabo la síntesis no es quiral. En consecuencia, se obtienen cantidades iguales de los dos isómeros; se dice que la mezcla es **racémica**. Una mezcla racémica no hace girar la luz polarizada porque los efectos rotatorios de ambos isómeros se cancelan mutuamente. Para separar los isómeros de la mezcla racémica, es necesario ponerlos en un ambiente quiral. Por ejemplo, con ayuda de un isómero óptico del anión tartrato quiral\*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ , se puede separar una mezcla racémica de  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ . Si se agrega *d*-tartrato a una disolución acuosa de  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , precipita *d*- $[\text{Co}(\text{en})_3]$  (*d*- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )Cl y el *l*- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  permanece en disolución.

\* Cuando el tartrato de sodio y amonio,  $\text{NaNH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , cristaliza de una disolución, los dos isómeros ópticos forman cristales individuales cuyas formas son imágenes en el espejo una de la otra. En 1848, Louis Pasteur consiguió la primera separación de una mezcla racémica de isómeros ópticos de un modo poco usual: con ayuda de un microscopio, separó manualmente los cristales “derechos” de este compuesto de los cristales “izquierdos”.



Ejercicios con el CD-ROM  
Actividad óptica  
(Optical Activity)

## 24.5 Color y magnetismo

Los estudios sobre los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición han desempeñado un importante papel en la formulación de modelos modernos del enlace entre metales y ligandos. Hemos analizado los diversos tipos de comportamiento magnético en la sección 23.7, y también hemos estudiado la interacción de la energía radiante con la materia en la sección 6.3. Examinemos brevemente la importancia de estas dos propiedades con respecto a los complejos metálicos de transición antes de intentar formular un modelo del enlace entre metales y ligandos.

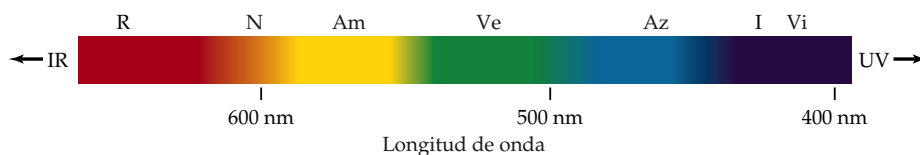
### Color

En la figura 23.23 vimos la variada gama de colores que presentan las sales de iones de metales de transición y sus soluciones acuosas. ∞ (Sección 23.7) En estos ejemplos la esfera de coordinación en torno al metal está ocupada por moléculas de agua. En general, el color de un complejo depende del elemento específico de que se trate, de su estado de oxidación y de los ligandos unidos al metal. La figura 24.23 ▼ muestra cómo cambia el color azul pálido característico del  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  a un color azul intenso cuando se sustituyen los ligandos  $\text{H}_2\text{O}$  por ligandos  $\text{NH}_3$  para formar  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Para que un compuesto tenga color, es necesario que absorba luz visible. La luz visible se compone de radiación electromagnética de longitudes de onda comprendidas entre 400 nm y 700 nm. ∞ (Sección 6.1) La luz visible contiene todas las longitudes de onda de esta región visible, y se puede dispersar en un espectro de colores, cada uno de los cuales tiene un intervalo característico de longitudes de onda, como se muestra en la figura 24.24 ▼. La energía de ésta o de cualquier otra radiación electromagnética es inversamente proporcional a su longitud de onda: ∞ (Sección 6.2)

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad [24.7]$$

► **Figura 24.23** Una disolución acuosa de  $\text{CuSO}_4$  es de color azul pálido debido al  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (izquierda). Cuando se agrega  $\text{NH}_3(ac)$  (centro y derecha), se forma el ion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , de color azul intenso.



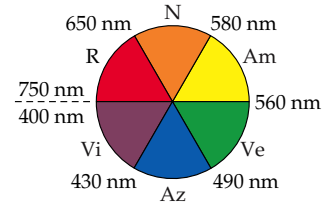
▲ **Figura 24.24** Espectro visible donde se muestra la relación entre color y longitud de onda.

Un compuesto absorbe radiación visible cuando ésta posee la energía necesaria para hacer saltar un electrón de su estado de menor energía (basal) a cierto estado excitado. ∞ (Sección 6.3) Por tanto, las energías específicas de radiación que una sustancia absorbe determinan los colores que ésta presenta.

Cuando una muestra absorbe luz visible, el color que percibimos es la suma de los colores restantes que un objeto refleja o transmite y que inciden en los ojos. Un objeto opaco refleja la luz, en tanto que uno transparente la transmite. Si un objeto absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, ninguna llega a los ojos desde el objeto y, en consecuencia, lo vemos negro. Si el objeto no absorbe luz visible, entonces es blanco o incoloro. Si absorbe todos los colores menos el naranja, el material se ve naranja. Sin embargo, también percibimos un color naranja cuando incide en los ojos luz visible de todos los colores excepto el azul. El naranja y el azul son **colores complementarios**; la supresión del color azul de la luz visible hace que la luz se vea naranja, y viceversa. Así pues, un objeto tiene un color determinado por una de dos razones: (1) refleja o transmite luz de ese color; (2) absorbe luz del color complementario. Los colores complementarios se identifican con ayuda de una rueda cromática de pintor como la que se muestra en la figura 24.25 ▶. La rueda muestra los colores del espectro visible, del rojo al violeta. Los colores complementarios, como el naranja y el azul, aparecen en la rueda como cuñas opuestas una a otra.



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Actividad de la rueda cromática  
(Color Wheel Activity)



▲ **Figura 24.25** Rueda cromática de pintor, donde se muestran los colores que son complementarios entre sí y el intervalo de longitudes de onda de cada color.

### EJERCICIO TIPO 24.7

El ion complejo  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  absorbe luz principalmente en la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm). ¿De qué color es el complejo?

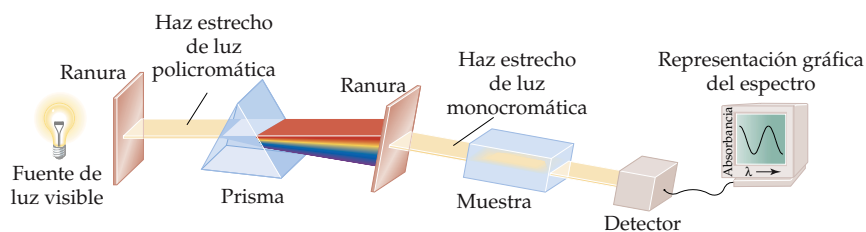
**Solución** Puesto que el complejo absorbe luz roja, su color será complementario al rojo. Vemos en la figura 24.25 que el verde es complementario al rojo; por tanto, el complejo es verde. Como se indicó en la tabla 24.1, este complejo verde fue uno de los que sirvieron a Werner para establecer su teoría de la coordinación. El otro isómero geométrico de este complejo, el  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , absorbe luz amarilla y, por tanto, se ve de color violeta.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

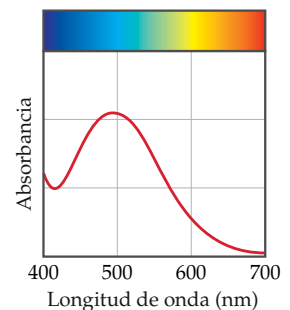
El ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  tiene una banda de absorción aproximadamente en 630 nm. ¿Cuál de los colores siguientes —azul celeste, amarillo, verde o rojo intenso— es el que más probablemente presenta este ion?

**Respuesta:** azul celeste

La cantidad de luz que una muestra absorbe en función de la longitud de onda se conoce como su **espectro de absorción**. El espectro de absorción de luz visible de una muestra transparente se determina como se muestra en la figura 24.26 ▼. La figura 24.27 ▶ muestra el espectro del  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , el cual analizaremos en la sección 24.6. El máximo de absorción del  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  está aproximadamente en 500 nm. Debido a que la muestra absorbe con más intensidad en las regiones verde y amarilla del espectro visible, se ve de color rojo violeta.



▲ **Figura 24.26** Determinación experimental del espectro de absorción de una disolución. Se hace girar el prisma para que pasen diferentes longitudes de onda a través de la muestra. El detector mide la cantidad de luz que llega a él, y esta información se muestra como la absorbancia a cada longitud de onda.



▲ **Figura 24.27** Espectro de absorción de luz visible del ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

## Magnetismo

Muchos complejos de metales de transición presentan paramagnetismo simple, como se describe en las Secciones 9.8 y 23.7. En estos compuestos los iones metálicos individuales poseen un cierto número de electrones no apareados. Es posible establecer el número de electrones no apareados por ion metálico con base en el grado de paramagnetismo. Los experimentos ponen de manifiesto algunas comparaciones interesantes. Por ejemplo, los compuestos del ion complejo  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  no tienen electrones no apareados; en cambio los del ion  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  tienen cuatro electrones no apareados por ion metálico. Ambos complejos contienen  $\text{Co}(\text{III})$  con una configuración electrónica  $3d^6$ . Es evidente que hay una diferencia importante en cuanto a la distribución de los electrones en los orbitales del metal en estos dos casos. Toda teoría de enlace satisfactoria debe explicar esta diferencia; en la Sección 24.6 presentaremos esta teoría.

## 24.6 Teoría del campo cristalino

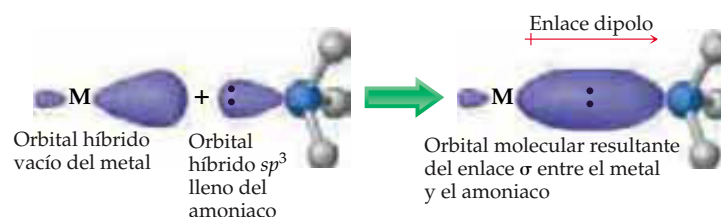
Los científicos han reconocido desde hace mucho tiempo, que varias de las propiedades magnéticas y el color de los complejos de metales de transición, guardan relación con la presencia de electrones  $d$  en los orbitales del metal. En esta sección estudiaremos un modelo de enlace de los complejos de metales de transición, llamado **teoría del campo cristalino**, que explica muchas de las propiedades que se observan en estas sustancias.\*

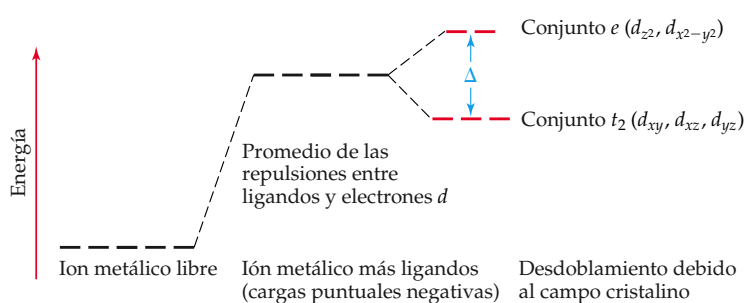
La capacidad de un metal de atraer hacia sí ligandos como el agua es una interacción ácido-base de Lewis.  $\infty$  (Sección 16.11) La base, esto es, el ligando, dona un par de electrones a un orbital vacío idóneo del metal, como se muestra en la figura 24.28  $\blacktriangledown$ . Gran parte de la atracción entre el ion metálico y los ligandos que lo rodean se debe, sin embargo, a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del metal y las cargas negativas de los ligandos. Si el ligando es iónico, como en el caso del  $\text{Cl}^-$  o del  $\text{SCN}^-$ , la interacción electrostática tiene lugar entre la carga positiva del centro metálico y la carga negativa del ligando. Cuando el ligando es neutro, como en el caso del  $\text{H}_2\text{O}$  o del  $\text{NH}_3$ , el extremo negativo de estas moléculas polares, que contiene un par electrónico no compartido, se orienta hacia el metal. En este caso, la interacción es del tipo ion-dipolo.  $\infty$  (Sección 11.2) En ambos casos el resultado es el mismo: los ligandos son atraídos fuertemente hacia el centro metálico. Debido a la atracción electrostática entre el ion metálico positivo y los electrones de los ligandos, el conjunto de ion metálico y los ligandos tiene menos energía que las cargas totalmente separadas.

Aunque el ion metálico positivo es atraído hacia los electrones en los ligandos, los electrones  $d$  del ion metálico experimentan una repulsión por efecto de los ligandos (las cargas negativas se repelen). Examinemos este efecto con más detenimiento, en particular con respecto al caso en el que los ligandos forman un octaedro en torno al ion metálico. Para fines del modelo del campo cristalino, consideraremos los ligandos como puntos de carga negativa que repelen los electrones de los orbitales  $d$ . La figura 24.29  $\blacktriangleright$  muestra los efectos de estas cargas puntuales en las energías de los orbita-

**► Figura 24.28** Representación del enlace metal-ligando de un complejo como interacción ácido-base de Lewis. El ligando, que actúa como base de Lewis, dona la carga al metal por medio de un orbital metálico híbrido. El enlace resultante es fuertemente polar, con cierto carácter covalente. En muchos casos basta con suponer que la interacción entre metal y ligando tiene un carácter totalmente electrostático, como se hace en el modelo del campo cristalino.

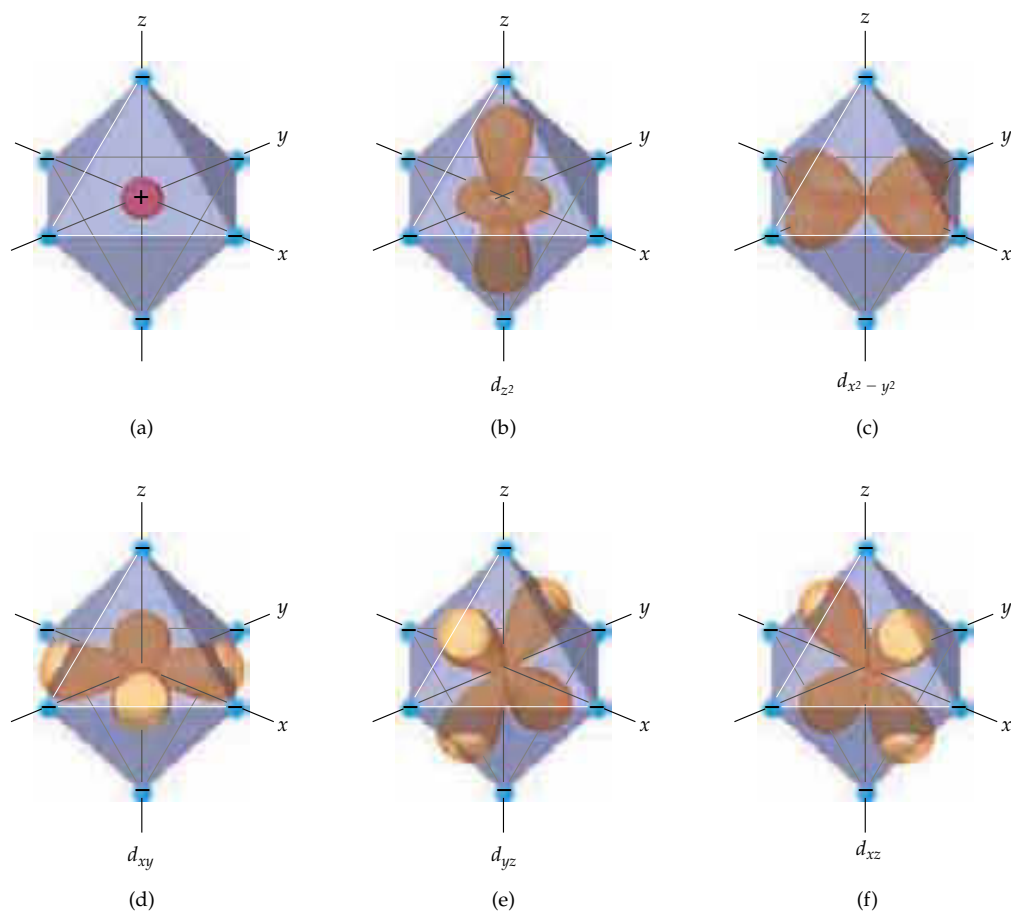
\* El nombre de *campo cristalino* surgió porque la teoría se formuló inicialmente para explicar las propiedades de materiales cristalinos sólidos, como el rubí. El mismo modelo teórico se aplica a los complejos en disolución.





◀ **Figura 24.29** Efectos de un campo cristalino octaédrico en las energías de los cinco orbitales  $d$  de un ion de metal de transición. A la izquierda se muestran las energías de los orbitales  $d$  de un ion libre. Cuando se aproximan cargas negativas al ion, la energía media de los orbitales  $d$  aumenta (centro). A la derecha se muestra el desdoblamiento de los orbitales  $d$  debido al campo octaédrico. Debido a que la repulsión que experimentan los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  es mayor que la que experimentan los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , los cinco orbitales  $d$  se desdoblan en un conjunto de tres de menor energía (el conjunto  $t_2$ ) y un conjunto de dos de mayor energía (el conjunto  $e$ ).

les  $d$  en dos etapas. En la primera, la energía *media* de los orbitales  $d$  aumenta debido a la presencia de las cargas puntuales. Así, la energía de los cinco orbitales  $d$  se eleva en la misma cantidad. En la segunda etapa se considera lo que le ocurre a la energía de los orbitales  $d$  individuales cuando los ligandos forman un arreglo octaédrico. En un complejo octaédrico hexacoordinado podemos imaginar que los ligandos se aproximan a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ , como se muestra en la figura 24.30(a) ▼; esta



▲ **Figura 24.30** (a) Una formación octaédrica de cargas negativas se aproxima a un ion metálico. (b–f) Orientación de los orbitales  $d$  con respecto a las cargas negativas. Obsérvese que los lóbulos de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  (b y c) apuntan hacia las cargas, en tanto que los lóbulos de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  (d–f) apuntan entre las cargas.



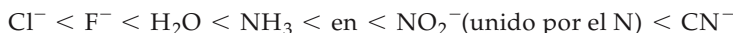
disposición se conoce como *campo cristalino octaédrico*. Debido a que los orbitales  $d$  del ion metálico tienen diferentes formas, no todos tienen la misma energía bajo la influencia del campo cristalino. Para entender la razón debemos considerar la forma de los orbitales  $d$  y la orientación de sus lóbulos con respecto a los ligandos.

La figura 24.30(b-f) muestra los cinco orbitales  $d$  en un campo cristalino octaédrico. Adviértase que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  tienen lóbulos orientados a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  que apuntan hacia las cargas puntuales, en tanto que los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  tienen lóbulos orientados entre los ejes a lo largo de los cuales se aproximan las cargas. La gran simetría del campo cristalino octaédrico determina que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  experimenten una repulsión de la misma magnitud por efecto del campo cristalino. Esos dos orbitales, por tanto, tienen la misma energía en presencia del campo cristalino. De modo análogo, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  experimentan exactamente la misma repulsión y, por tanto, los tres orbitales conservan la misma energía. Debido a que sus lóbulos apuntan directamente hacia las cargas negativas, los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  experimentan repulsiones más intensas que los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . En consecuencia, se produce una separación o desdoblamiento de energía entre los tres orbitales  $d$  de menor energía (conocidos como el conjunto de orbitales  $t_2$ ) y los dos de mayor energía (conocidos como conjunto  $e$ ),\* como se muestra en el lado derecho de la figura 24.29. La diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales  $d$  se designa como  $\Delta$ , magnitud que también se conoce como la *energía de desdoblamiento del campo cristalino*.

El modelo del campo cristalino permite explicar los colores que se observan en los complejos de metales de transición. La diferencia de energía entre los orbitales  $d$ ,  $\Delta$ , es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de luz visible. Por consiguiente, un complejo de metal de transición puede absorber luz visible, la cual excita a un electrón de los orbitales  $d$  de menor energía hacia los de mayor energía. Por ejemplo, en el ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  el ion Ti(III) tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^1$  (recuérdese que para establecer la configuración electrónica de iones de metales de transición se eliminan primero los electrones  $s$ ).  $\infty$  (Sección 7.4) Por consiguiente, el Ti(III) se describe como un "ion  $d^1$ ". En el estado basal del  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , el único electrón  $3d$  reside en uno de los orbitales de menor energía del conjunto  $t_2$ . La absorción de luz con una longitud de onda de 495 nm (242 kJ/mol) excita al electrón  $3d$  del conjunto inferior  $t_2$  al conjunto superior  $e$  de orbitales, como se muestra en la figura 24.31  $\blacktriangleleft$ , y genera así el espectro de absorción de la figura 24.27. Debido a que en esta transición se excita un electrón de un conjunto de orbitales  $d$  al otro, se le llama **transición  $d-d$** . Como ya señalamos, a la absorción de radiación visible que provoca esta transición  $d-d$  se debe el color púrpura del ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

La magnitud de la diferencia de energía,  $\Delta$ , y, en consecuencia, el color de un complejo, dependen tanto del metal como de los ligandos que lo rodean. Por ejemplo, El  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es de color violeta claro, el  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es violeta y el  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  es amarillo. Los ligandos se pueden ordenar según su capacidad para aumentar la diferencia de energía,  $\Delta$ . La siguiente es una lista abreviada de ligandos comunes dispuestos en orden de  $\Delta$  creciente:

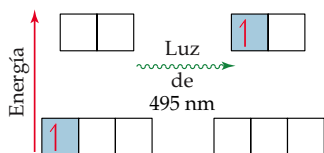
————— creciente  $\Delta$  —————>



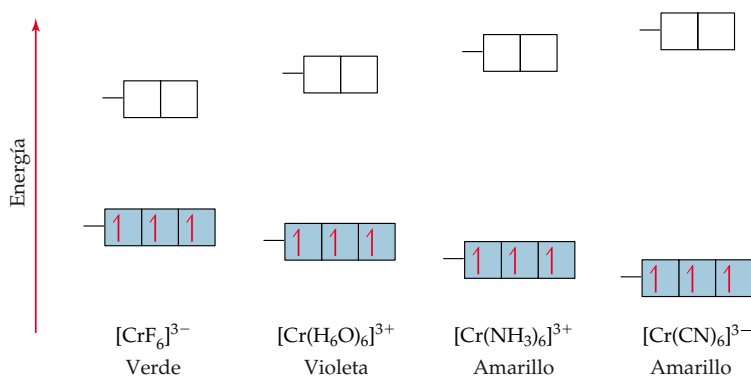
Esta lista se conoce como la **serie espectroquímica**. La magnitud de  $\Delta$  aumenta aproximadamente por un factor de dos del extremo izquierdo al extremo derecho de la serie espectroquímica.

Los ligandos que se hallan en el extremo de  $\Delta$  pequeña de la serie espectroquímica se conocen como *ligandos de campo débil*; los del extremo de  $\Delta$  grande se llaman *ligandos de campo fuerte*. La figura 24.32  $\blacktriangleright$  muestra de forma esquemática lo que ocurre con el desdoblamiento del campo cristalino al cambiar el ligando en una serie de complejos de cromo(III). Puesto que un átomo de Cr tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ , el  $\text{Cr}^{3+}$  tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^3$ ; el (CrIII), por

\* Los nombres  $t_2$ , para los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , y  $e$ , para los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  proviene de la aplicación de una rama de las matemáticas llamada *teoría de grupo* a la teoría del campo cristalino. La teoría de grupo puede usarse para analizar los efectos de la simetría sobre las propiedades moleculares.



$\blacktriangle$  **Figura 24.31** El electrón  $3d$  del  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  se excita de los orbitales  $d$  de menor energía a los de mayor energía cuando se irradia con luz cuya longitud de onda es de 495 nm.



◀ **Figura 24.32** Desdoblamiento del campo cristalino en una serie de complejos octaédricos de cromo(III).



**Ejercicios con el CD-ROM**  
Llenado de orbitales  $d$  en complejos de cobalto, Teoría del campo cristalino: complejos de cromo  
(D-Orbital Population in Cobalt Complexes, Crystal Field Theory: Chromium Complexes)

tanto, es un ion  $d^3$ . En concordancia con la regla de Hund, los tres electrones  $3d$  ocupan el conjunto de orbitales  $t_2$ , con un electrón en cada uno y el mismo espín en todos los casos. ∞ (Sección 6.8) A medida que el campo ejercido por los seis ligandos circundantes aumenta, el desdoblamiento de los orbitales  $d$  del metal también aumenta. Puesto que el espectro de absorción está relacionado con esta separación de energías, estos complejos son de distintos colores.

#### EJERCICIO TIPO 24.8

Indique cuál de los siguientes complejos de  $Ti^{3+}$  presenta la absorción de longitud de onda más corta en el espectro visible:  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Ti(en)_3]^{3+}$  o  $[TiCl_6]^{3-}$ .

**Solución** Todos estos iones son complejos octaédricos de Ti(III). El Ti(III) es un ion  $d^1$ , por lo que es previsible que la absorción se deba a una transición  $d-d$  en la cual se excita un electrón  $3d$  del conjunto  $t_2$ , más bajo, al conjunto  $e$ , más alto. La longitud de onda de la absorción está determinada por la magnitud de la  $\Delta$  de desdoblamiento. Cuanto más grande es el desdoblamiento, tanto más corta es la longitud de onda de la absorción. De los tres ligandos en cuestión — $H_2O$ , en y  $Cl^-$ — vemos que la etilendiamina está más arriba en la serie espectroquímica y, por tanto, provoca el desdoblamiento más grande de los conjuntos de orbitales  $t_2$  y  $e$ . Por tanto, el complejo con la absorción de longitud de onda más corta es el  $[Ti(en)_3]^{3+}$ .

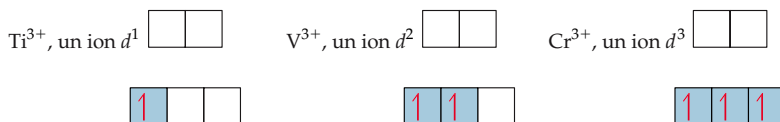
#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

El espectro de absorción del  $[Ti(SCN)_6]^{3-}$  muestra una banda cuya longitud de onda ocupa una posición intermedia entre las del  $[TiCl_6]^{3-}$  y el  $[TiF_6]^{3-}$ . ¿Qué se concluye acerca de la posición del  $SCN^-$  en la serie espectroquímica?

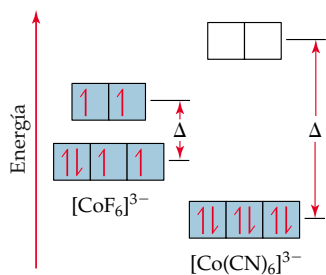
**Respuesta:** Está entre el  $Cl^-$  y el  $F^-$ ; es decir,  $Cl^- < SCN^- < F^-$ .

### Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos

El modelo del campo cristalino también nos ayuda a comprender las propiedades magnéticas y algunas propiedades químicas importantes de los iones de metales de transición. De acuerdo con la regla de Hund, es de esperar que los electrones siempre ocupen primero los orbitales vacíos de menor energía, y que ocupen después el conjunto de orbitales degenerados, uno a uno, con espines paralelos. ∞ (Sección 6.8) Por tanto, si se tiene un complejo octaédrico  $d^1$ ,  $d^2$  o  $d^3$ , los electrones entrarán en el conjunto de orbitales  $t_2$  de menor energía, con espines paralelos, como se muestra en la figura 24.33 ▼. Cuando es preciso agregar un cuarto electrón surge un problema. Si el electrón se incorpora a un orbital  $t_2$  de menor energía, se tiene una ganancia de energía de magnitud  $\Delta$  en comparación con la colocación del electrón en un orbital  $e$  de mayor energía. Sin embargo, esto tiene un costo energético, porque ahora es necesario aparear el electrón con el que ya ocupa el orbital. La energía necesaria para hacer esto, en comparación con colocar el electrón en otro orbital con espín paralelo, se llama **energía de**



◀ **Figura 24.33** Configuraciones electrónicas asociadas con uno, dos y tres electrones en los orbitales  $3d$  de los complejos octaédricos.



▲ **Figura 24.34** Llenado de orbitales  $d$  en el ion  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  de espín alto ( $\Delta$  pequeño) y en el ion  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  de espín bajo ( $\Delta$  grande).

**apareamiento de espines.** La energía de apareamiento de espines surge de la mayor repulsión electrostática de dos electrones que comparten un orbital en comparación con dos que ocupan orbitales diferentes con el mismo espín electrónico.

La influencia de los ligandos que rodean el ion metálico, así como la de la carga de éste, suele ser muy importante para determinar cuál de las dos distribuciones electrónicas se adopta. En los iones  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  y  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  la carga de los ligandos es de  $1-$ . El ion  $\text{F}^-$ , sin embargo, está en el extremo bajo de la serie espectroquímica; por tanto, es un ligando de campo débil. El ion  $\text{CN}^-$  está en el extremo alto de la serie espectroquímica, de modo que es un ligando de campo fuerte. Produce una brecha de energía mayor que el ion  $\text{F}^-$ . En la figura 24.34 ◀ se comparan los desdoblamientos de las energías de los orbitales  $d$  de estos dos complejos.

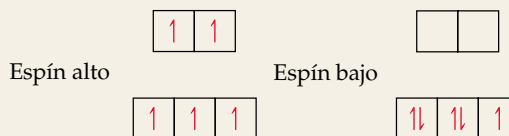
La configuración electrónica del cobalto(III) es  $[\text{Ar}]3d^6$ ; por tanto, estos dos complejos son  $d^6$ . Imaginemos que incorporamos estos seis electrones uno a la vez en los orbitales  $d$  del ion  $\text{CoF}_6^{3-}$ . Los primeros tres ocupan los orbitales  $t_2$  de menor energía con espines paralelos. El cuarto electrón podría ocupar uno de los orbitales  $t_2$ , apareándose con uno de los que ya están presentes. El resultado de esto sería una ganancia de energía de  $\Delta$  en comparación con la introducción del electrón en uno de los orbitales  $e$  de mayor energía. Sin embargo, esto tendría un costo energético de una magnitud equivalente a la energía de apareamiento de espines. Debido a que  $\text{F}^-$  es un ligando de campo débil,  $\Delta$  es pequeña, y la distribución más estable es aquella en la que el electrón ocupa uno de los orbitales  $e$ . De modo análogo, el quinto electrón que se incorpora ocupa el otro orbital  $e$ . Como ahora todos los orbitales contienen al menos un electrón, el sexto debe aparearse, y ocupa un orbital  $t_2$  de menor energía; al final se tienen cuatro electrones en el conjunto de orbitales  $t_2$  y dos electrones en el conjunto  $e$ . En el caso del complejo  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , el desdoblamiento del campo cristalino es mucho mayor. La energía de apareamiento de espines es menor que  $\Delta$  y, por tanto, los seis electrones están apareados en los orbitales  $t_2$ , como se ilustra en la figura 24.34.

El compuesto  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  es un **complejo de espín alto**; es decir, los electrones están dispuestos de modo que permanezcan sin aparear tanto como sea posible. El ion  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , en cambio, es un **complejo de espín bajo**; es decir, los electrones se acomodan del modo que les permite permanecer apareados lo más que sea posible. Estas dos distribuciones electrónicas se distinguen fácilmente midiendo las propiedades magnéticas del complejo como ya se ha descrito. También el espectro de absorción muestra rasgos característicos que indican la distribución de los electrones.

#### EJERCICIO TIPO 24.9

Prediga el número de electrones no apareados de los complejos hexacoordinados de espín alto y de espín bajo del  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Solución** El  $\text{Fe}^{3+}$  es un ion  $d^5$ . En un complejo de espín alto, estos cinco electrones no están apareados: tres de ellos se hallan en los orbitales  $t_2$  y dos en los orbitales  $e$ . En un complejo de espín bajo, los cinco electrones residen en el conjunto  $t_2$  de orbitales  $d$ , por lo que hay un electrón no apareado.



#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuáles configuraciones electrónicas  $d$  de complejos octaédricos es posible distinguir entre distribuciones de espín alto y de espín bajo?

**Respuesta:**  $d^4, d^5, d^6, d^7$

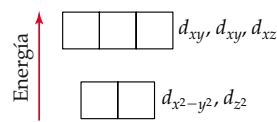
### Complejos tetraédricos y cuadrados planos

Hasta ahora hemos considerado el modelo del campo cristalino para complejos de geometría octaédrica. Cuando hay sólo cuatro ligandos en torno al metal, la geometría es generalmente tetraédrica, salvo en el caso especial de los iones metálicos con configuración electrónica  $d^8$ , los cuales analizaremos en breve. El desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales  $d$  metálicos en los complejos tetraédricos difiere del que se da en los complejos octaédricos. Cuatro ligandos equivalentes interactúan

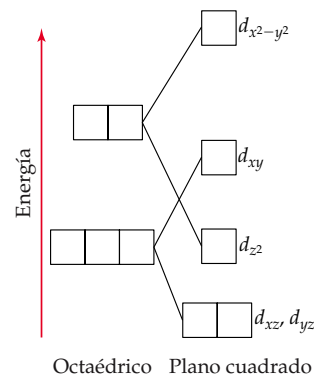
con la máxima eficacia con un ion metálico central cuando se aproximan a lo largo de los vértices de un tetraedro. Resulta —y esto no es fácil de explicar en unos pocos enunciados— que el desdoblamiento de los orbitales  $d$  metálicos en un cristal tetraédrico es precisamente opuesto al del caso octaédrico. Es decir, la energía de los tres orbitales  $d$  metálicos del conjunto  $t_2$  aumenta, y la de los dos orbitales del conjunto  $e$  disminuye, como se ilustra en la figura 24.35 ►. Debido a que hay sólo cuatro ligandos en vez de seis, como en el caso octaédrico, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho más pequeño en los complejos tetraédricos. Los cálculos muestran que, con respecto a un mismo ión metálico y conjunto de ligandos, el desdoblamiento del campo cristalino en un complejo tetraédrico equivale a sólo cuatro novenos del que se da en el complejo octaédrico. Por esta razón, todos los complejos tetraédricos son de espín alto; el campo cristalino nunca es lo suficientemente grande para superar las energías de apareamiento de espines.

Podemos imaginar que los complejos cuadrados planos, que tienen cuatro ligandos distribuidos en torno al ion metálico en un plano, se han formado quitando dos ligandos situados a lo largo del eje  $z$  vertical del complejo octaédrico. En la figura 24.36 ► se ilustran los cambios que sufren los niveles de energía de los orbitales  $d$ . Adviértase, en particular, que ahora el orbital  $d_{z^2}$  está mucho más abajo, en términos de energía, que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  porque se han quitado los ligandos a lo largo del eje  $z$  vertical.

Los complejos cuadrados planos son característicos de los iones metálicos de configuración  $d^8$ . Casi siempre son de espín bajo; es decir, los espines de los ocho electrones  $d$  están apareados y forman un complejo diamagnético. Este tipo de distribución electrónica es particularmente común entre los iones de los metales más pesados, como  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$ .



▲ **Figura 24.35** Energías de los orbitales  $d$  en un campo cristalino tetraédrico.

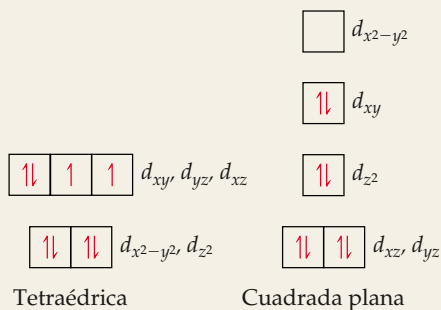


▲ **Figura 24.36** Efecto en las energías relativas de los orbitales  $d$  provocado por la supresión de las dos cargas negativas del eje  $z$  de un complejo octaédrico. Cuando se han retirado totalmente las cargas, se tiene la geometría cuadrada plana.

#### EJERCICIO TIPO 24.10

Los complejos tetracoordinados de níquel(II) presentan geometrías tanto cuadradas planas como tetraédricas. Las tetraédricas, como la del  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , son paramagnéticas; las cuadradas planas, como la del  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , son diamagnéticas. Muestre en cada caso cómo ocupan los electrones  $d$  los orbitales  $d$  del níquel(II) en un diagrama apropiado de desdoblamiento del campo cristalino.

**Solución** La configuración electrónica del níquel(II) es  $[\text{Ar}]3d^8$ . La distribución de los electrones  $d$  en las dos geometrías es la siguiente:



#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuántos electrones no apareados presenta el ion tetraédrico  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ?

**Respuesta:** tres

Hemos visto que el modelo del campo cristalino proporciona una base para explicar muchas características de los complejos de metales de transición. De hecho, permite explicar muchas observaciones además de las que hemos analizado. No obstante, muchos tipos de indicios muestran que los enlaces entre los iones de metales de transición y los ligandos deben tener cierto carácter covalente. La teoría de orbitales moleculares (Secciones 9.7 y 9.8) también sirve para describir los enlaces de los complejos; sin embargo, la aplicación de la teoría de orbitales moleculares a los compuestos de coordinación queda fuera del alcance de nuestro análisis. El modelo del campo cristalino, aunque no es totalmente exacto en todos los detalles, proporciona una primera descripción adecuada y útil de la estructura electrónica de los complejos.

## Una perspectiva más detallada Color por transferencia de carga



▲ **Figura 24.37** De izquierda a derecha,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{KClO}_4$ . El  $\text{KMnO}_4$  y el  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  son intensamente coloridos debido a las transiciones de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM) en los aniones  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ . El Cl no tiene orbitales  $d$  de valencia; por tanto, la transición de transferencia de carga en el  $\text{ClO}_4^-$  requiere luz ultravioleta y el  $\text{KClO}_4$  es blanco.

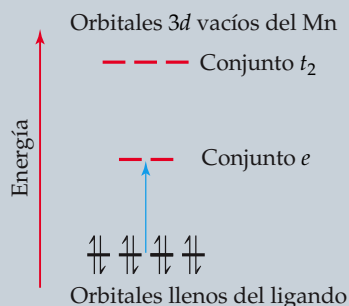
Es muy probable que en sus prácticas de laboratorio haya observado muchos compuestos de metales de transición de colores muy vivos. Muchos de ellos presentan color debido a transiciones  $d-d$ , en las que la luz visible excita electrones de un orbital  $d$  a otro. Hay, sin embargo, otros complejos coloridos de metales de transición cuyo color se debe a un tipo muy diferente de excitación en el que intervienen los orbitales  $d$ . Dos sustancias comunes de este tipo son el ion permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ), de color violeta intenso, y el ion cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), de color amarillo brillante, de los cuales se muestran sales en la figura 24.37. Tanto el  $\text{MnO}_4^-$  como el  $\text{CrO}_4^{2-}$  son complejos tetraédricos.

El ion permanganato absorbe intensamente luz visible con un máximo de absorción a una longitud de onda de 565 nm. A la intensa absorción en la región amarilla del espectro visible se debe la apariencia violeta de las sales y soluciones del ion (el violeta es el color complementario del amarillo). ¿Qué ocurre durante esta absorción? El ion  $\text{MnO}_4^-$  es un complejo de Mn(VII), que tiene una configuración electrónica  $d^0$ . Por tanto, la absorción del complejo no puede deberse a una transición  $d-d$ , porque no hay electrones  $d$  susceptibles de excitación! Esto no significa, sin embargo, que los orbitales  $d$  no participen en la transición. La excitación del ion  $\text{MnO}_4^-$  se debe a una *transición de transferencia de carga*, en la que un electrón de uno de los ligandos de oxígeno es excitado a un orbital  $d$  desocupado del átomo de Mn (Figura 24.38). En esencia, se transfiere un electrón de un ligando al metal, y por ello a este fenómeno se le llama *transferencia de carga de ligando a metal (TCLM)*. El color del  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que es un complejo  $d^0$  de Cr(VI). También se debe a una transición TCLM. En la figura 24.37 se muestra además una sal del ion perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Al igual que el  $\text{MnO}_4^-$ , el  $\text{ClO}_4^-$  es tetraédrico y su átomo central se halla en el estado de oxidación +7. Sin embargo, debido a que el átomo

de Cl carece de orbitales  $d$  bajos, la excitación de un electrón requiere un fotón de mayor energía que en el caso del  $\text{MnO}_4^-$ . La primera absorción del  $\text{ClO}_4^-$  se encuentra en la región ultravioleta del espectro, por lo que se transmite toda la luz y la sal se ve de color blanco.

Otros complejos presentan excitaciones de transferencia de carga en las que se excita un electrón del átomo metálico a un orbital vacío de un ligando. Este tipo de excitación se denomina *transición de carga de metal a ligando (TCML)*.

Las transiciones de transferencia de carga son por lo general más intensas que las transiciones  $d-d$ . Muchos pigmentos que contienen metales y que se usan en pinturas, como el amarillo de cadmio (CdS), el amarillo de cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ) y el rojo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tienen colores intensos debido a transiciones de transferencia de carga.



▲ **Figura 24.38** Diagrama esquemático de la transición de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM) en el  $\text{MnO}_4^-$ . Como lo indica la flecha azul, un electrón es excitado de un par enlazante del O a uno de los orbitales  $d$  vacíos del Mn.

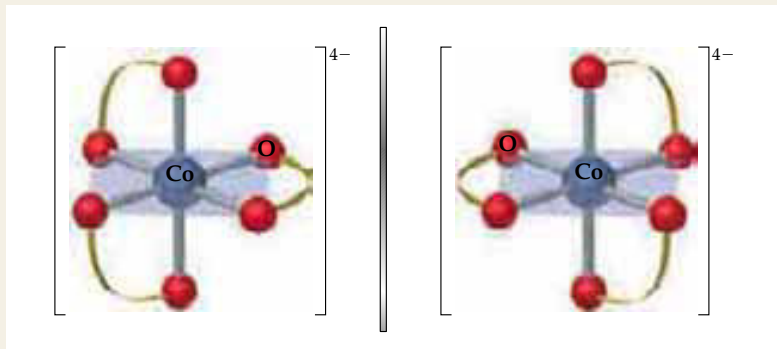
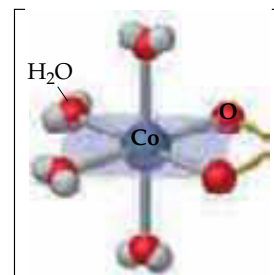
## EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 24: Asociación de conceptos

El ion oxalato tiene la estructura de Lewis que se muestra en la figura 24.6. (a) Muestre la estructura geométrica del complejo que se forma por coordinación del oxalato al cobalto(II), cuya fórmula es  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ . (b) Escriba la fórmula de la sal que se forma al coordinarse tres iones oxalato al Co(II), suponiendo que el catión que balancea la carga es  $\text{Na}^+$ . (c) Dibuje todos los isómeros geométricos posibles del complejo de cobalto formado en el inciso (b). ¿Son quirales algunos de estos isómeros? Explique su respuesta. (d) La constante de equilibrio de la formación del complejo de cobalto(II) producto de la coordinación de tres aniones oxalato, como en el inciso (b), es de  $5.0 \times 10^9$ . En comparación, la constante de formación del complejo de cobalto(II) con tres moléculas de *orto*-fenantrolina (Figura 24.6) es de  $9 \times 10^{19}$ . Con base en estos resultados, ¿qué concluye con respecto a las propiedades de base de Lewis de los dos ligandos ante el cobalto(II)? (e) Aplicando la estrategia descrita en el ejercicio 17.14, calcule la concentración de

ion  $\text{Co(II)}$  acuoso libre en una disolución que contiene inicialmente ion oxalato  $0.040\text{ M}$  y  $\text{Co}^{2+}(\text{ac})$   $0.0010\text{ M}$ .

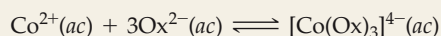
**Solución** (a) El complejo formado por coordinación de un ion oxalato es octaédrico (véase la figura al margen).

(b) Puesto que el ion oxalato tiene una carga de  $2-$ , la carga neta de un complejo con tres aniones oxalato y un ion  $\text{Co}^{2+}$  es de  $4-$ . Por tanto, la fórmula del compuesto de coordinación es  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . (c) Hay un solo isómero geométrico. Sin embargo, el complejo es quiral, del mismo modo que lo es el complejo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  que se muestra en la figura 24.21(b). Estas dos imágenes en el espejo no se pueden superponer, así que hay dos enantiómeros.



(d) El ligando *orto*-fenantrolina es bidentado, como el ligando oxalato; por tanto, ambos presentan el efecto de quelato. Así pues, se concluye que la *orto*-fenantrolina es una base de Lewis más fuerte hacia el  $\text{Co}^{2+}$  que el oxalato. Esta conclusión concuerda con lo que aprendimos acerca de las bases en la sección 16.7; a saber, que las bases con nitrógeno son en general más fuertes que las bases con oxígeno. (Recuérdese, por ejemplo, que el  $\text{NH}_3$  es una base más fuerte que el  $\text{H}_2\text{O}$ .)

(e) En el equilibrio que debemos considerar intervienen tres moles de ion oxalato (representado como  $\text{Ox}^{2-}$ ).



La expresión de la constante de formación es:

$$K_f = \frac{[[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Ox}^{2-}]^3}$$

Por ser  $K_f$  tan grande, cabe suponer que prácticamente todo el  $\text{Co}^{2+}$  se convierte en el complejo de oxalato. Con base en ese supuesto, la concentración final de  $[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-}$  es  $0.0010\text{ M}$ , y la del ion oxalato es  $[\text{Ox}^{2-}] = (0.040) - 3(0.0010) = 0.037\text{ M}$  (reaccionan tres iones  $\text{Ox}^{2-}$  con cada ion  $\text{Co}^{2+}$ ). Resulta entonces que:

$$[\text{Co}^{2+}] = x\text{ M}, [\text{Ox}^{2-}] \cong 0.037\text{ M}, [[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-}] \cong 0.0010\text{ M}.$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se tiene:

$$K_f = \frac{(0.0010)}{x(0.037)^3} = 5 \times 10^9$$

Despejando  $x$  se obtiene un valor de  $4 \times 10^{-9}\text{ M}$ . Esto indica que el oxalato se ha coordinado a prácticamente todo el  $\text{Co}^{2+}$  presente en la disolución, salvo una fracción pequeñísima.

## Resumen y términos clave

**Sección 24.1** Los **compuestos de coordinación** son sustancias que contienen **complejos metálicos**; los complejos metálicos contienen iones metálicos enlazados a varios aniones o moléculas circundantes llamados **ligandos**. El ion metálico y sus ligandos constituyen la **esfera de coordinación** del complejo. El átomo del ligando que se une al ion metálico es el **átomo donador**. El número de átomos donadores enlazados al ion metálico es el **número de coordinación** de éste. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6; las geometrías de coordinación más comunes son la tetraédrica, la cuadrada plana y la octaédrica.

**Secciones 24.2 y 24.3** Los ligandos que ocupan un solo sitio de la esfera de coordinación se llaman **ligandos monodentados**. Si un ligando tiene varios átomos donadores capaces de coordinarse simultáneamente al ion metálico, se trata de un **ligando polidentado**, y también se describe como un **agente quelante**. Dos ejemplos comunes son la etilendiamina, que se denota como *en* y es un **ligando bidentado**, y el ion etilendiaminotetraacetato,  $[\text{EDTA}]^{4-}$ , que tiene seis átomos donadores potenciales. En general, los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines, observación que se conoce como

**efecto del quelato.** Muchas moléculas de importancia biológica, como las **porfirinas**, son complejos de agentes quelatos. Un grupo relacionado de pigmentos vegetales conocidos como **clorofilas** son importantes en la **fotosíntesis**, el proceso por el cual las plantas verdes utilizan energía solar para convertir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en carbohidratos.

Al igual que en la nomenclatura de otros compuestos inorgánicos, se siguen reglas específicas para nombrar los compuestos de coordinación. En general, se especifica el número y tipo de ligandos unidos al ion metálico, al igual que el estado de oxidación del ion metálico.

**Sección 24.4** Los **isómeros** son compuestos con la misma composición pero diferente distribución de sus átomos y, por tanto, con propiedades distintas. Los **isómeros estructurales** difieren en cuanto a la disposición de los enlaces de los ligandos. Una forma simple de isomería estructural, conocida como **isomería de enlace**, se presenta cuando un ligando es capaz de coordinarse a un ion metálico por medio de uno u otro de los dos átomos donadores. Los **isómeros de esfera de coordinación** contienen ligandos diferentes dentro de la esfera de coordinación.

Los **estereoisómeros** son isómeros con sus enlaces químicos dispuestos del mismo modo pero con diferente distribución espacial de los ligandos. Las formas más comunes de estereoisomería son la **isomería geométrica** y la **isomería óptica**. Los isómeros geométricos difieren entre sí en cuanto a la ubicación relativa de los átomos donadores en la esfera de coordinación; los más comunes son los isómeros *cis-trans*. Los isómeros ópticos son como imágenes en el espejo, imposibles de superponer uno en el otro. Los isómeros geométricos difieren unos de otros en sus propiedades químicas y físicas; en cambio, los isómeros ópticos o **enantiómeros son quirales**, lo que significa que tienen un sentido hacia la “derecha” o a la “izquierda” específico, y difieren únicamente en presencia de un ambiente quiral. Los isómeros ópticos se distinguen entre sí por su interacción con la luz polarizada en un plano; las soluciones de un isómero hacen girar el plano de polarización a la derecha (**dextrorrotatorio**) y las soluciones de su imagen en el espejo hacen girar el plano a la izquierda (**levorrotatorio**). Las moléculas quirales son, por tanto, **ópticamente activas**. Una mezcla 50–50 de dos isómeros ópticos no gira la luz polarizada en un plano, y se dice que es **racémica**.

**Sección 24.5** Los estudios de los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición han desempeñado importantes papeles en la formulación de teo-

rías de enlace de estos compuestos. Una sustancia tiene un color en particular porque (1) refleja o transmite luz de ese color, o bien (2) absorbe luz del **color complementario**. La cantidad de luz absorbida por una muestra en función de la longitud de onda se conoce como su **espectro de absorción**. La luz absorbida aporta la energía necesaria para excitar los electrones a estados de mayor energía.

Es posible establecer el número de electrones no apareados de un complejo con base en su grado de paramagnetismo. Los compuestos con electrones apareados son diamagnéticos.

**Sección 24.6** La **teoría del campo cristalino** explica satisfactoriamente muchas propiedades de los compuestos de coordinación, entre ellas su color y su magnetismo. En este modelo, la interacción entre el ion metálico y el ligando se considera de carácter electrostático. Debido a que unos orbitales *d* apuntan directamente hacia los ligandos, en tanto que otros apuntan entre ellos, los ligandos ocasionan el desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* del metal. En un complejo octaédrico, los orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de tres orbitales degenerados de menor energía (el conjunto  $t_2$ ) y un conjunto de dos orbitales degenerados de mayor energía (el conjunto *e*). La luz visible puede provocar una **transición d-d**, en la que un electrón es excitado de un orbital *d* de menor energía a un orbital *d* de mayor energía. La **serie espectroquímica** sitúa a los ligandos en orden de su capacidad para desdoblar las energías de los orbitales *d* en los complejos octaédricos.

Los ligandos de campo fuerte crean un desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* lo suficientemente grande para superar la **energía de apareamiento de espines**. Los electrones *d* se aparean entonces preferentemente en los orbitales de menor energía, y producen un **complejo de espín bajo**. Cuando los ligandos ejercen un campo cristalino débil, el desdoblamiento de los orbitales *d* es pequeño. En este caso, los electrones ocupan preferentemente los orbitales *d* de mayor energía, en vez de aparearse en el conjunto de menor energía, y producen un **complejo de espín alto**.

El modelo del campo cristalino también es aplicable a los complejos tetraédricos y cuadrados planos, donde da origen a diferentes patrones de desdoblamiento de los orbitales *d*. En un campo cristalino tetraédrico, el desdoblamiento de los orbitales *d* es exactamente el opuesto al que se da en el caso octaédrico. El desdoblamiento por efecto de un campo cristalino tetraédrico es mucho más pequeño que el correspondiente a un campo cristalino octaédrico; por tanto, los complejos tetraédricos siempre son complejos de espín alto.

## Ejercicios

### Introducción a los complejos metálicos

- 24.1** (a) Explique las frases en cursivas del enunciado siguiente: Se encuentra un *complejo metálico* cuyo *número de coordinación* es de seis, con cuatro *ligandos*  $\text{H}_2\text{O}$  y dos  $\text{NH}_3$ . (b) Explique por qué la formación de un enlace metal-ligando es un ejemplo de interacción ácido-base de Lewis.
- 24.2** (a) ¿Cuál es la diferencia entre los conceptos de Werner de *valencia primaria* y *valencia secundaria*? ¿Qué términos empleamos hoy en día para referirnos a estos conceptos? (b) ¿Por qué la molécula de  $\text{NH}_3$  puede servir como ligando, pero no la molécula de  $\text{BH}_3$ ?
- 24.3** Cierta complejo se escribe como  $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ . (a) ¿Cuál es el estado de oxidación del átomo de Ni en este com-

plejo? (b) ¿Cuál es el número de coordinación probable del complejo? (c) Si se trata el complejo con un exceso de  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ , ¿cuántos moles de  $\text{AgBr}$  precipitarán por mol de complejo?

- 24.4** Cierta complejo del metal M se formula como  $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El número de coordinación del complejo no se conoce, pero se espera que sea cuatro o seis. (a) ¿Proporcionaría la reacción del complejo con  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  información acerca del número de coordinación? (b) ¿Proporcionarían las mediciones de conductividad información acerca del número de coordinación?

- 24.5 Indique el número de coordinación y el número de oxidación del metal en cada uno de los complejos siguientes:
- (a)  $\text{Na}_2[\text{CdCl}_4]$  (b)  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_4]$   
 (c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (d)  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$   
 (e)  $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (f)  $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{Br}_2$
- 24.6 Indique el número de coordinación y el número de oxidación del metal en cada uno de los complejos siguientes:

- (a)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (b)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^+$   
 (c)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]\text{Br}$  (d)  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]$   
 (e)  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SCN})_2]^+$  (f)  $[\text{Mo}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{NO}_3$

- 24.7 Determine el número y tipo de cada átomo donador en cada uno de los complejos del ejercicio 24.5.
- 24.8 Determine el número y tipo de cada átomo donador en cada uno de los complejos del ejercicio 24.6.

### Ligandos polidentados; nomenclatura

- 24.9 (a) ¿Cuál es la diferencia entre un ligando monodentado y un ligando bidentado? (b) ¿Cuántos ligandos bidentados son necesarios para llenar la esfera de coordinación de un complejo hexacoordinado? (c) Se le informa que cierta molécula puede servir como ligando tridentado. Con base en esta aseveración, ¿qué puede decir acerca de la molécula?
- 24.10 Con respecto a cada uno de los ligandos polidentados siguientes, determine (i) el número máximo de sitios de coordinación que el ligando puede ocupar al enlazarse a un solo ion metálico y (ii) el número y tipo de átomos donadores del ligando: (a) etilendiamina (en); (b) biperidina (bipi); (c) el anión oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ); (d) el ion  $2-$  de la molécula de porfina (Figura 24.10); (e)  $[\text{EDTA}]^{4-}$ .
- 24.11 Los ligandos polidentados varían en cuanto al número de posiciones de coordinación que ocupan. En cada caso, identifique el ligando polidentado presente, e indique el número probable de posiciones de coordinación que ocupa:
- (a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(o\text{-fen})]\text{Cl}_3$  (b)  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$   
 (c)  $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  (d)  $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$
- 24.12 Indique el número de coordinación probable del metal en cada uno de los complejos siguientes:
- (a)  $[\text{Cd}(\text{en})\text{Cl}_2]$  (b)  $[\text{Hg}(\text{bipi})\text{Br}_2]$   
 (c)  $[\text{Co}(o\text{-fen})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$  (d)  $[\text{Ce}(\text{EDTA})]$
- 24.13 (a) ¿Qué significa el término *efecto del quelato*? (b) ¿A qué factor termodinámico se debe generalmente el efecto del quelato? (c) ¿Por qué se suele llamar *agentes secuestrantes* a los ligandos polidentados?
- 24.14 La *piridina* ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), que se abrevia pi, es la molécula siguiente:



### Isomería

- 24.19 Escribiendo las fórmulas o dibujando las estructuras relacionadas con cualquiera de los complejos siguientes, ilustre la: (a) isomería geométrica; (b) isomería de enlace; (c) isomería óptica; (d) isomería de esfera de coordinación. Los complejos son:
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$ ;  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]$ ; *cis*- $[\text{V}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ .
- 24.20 (a) Dibuje los dos isómeros de enlace del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$ . (b) Dibuje los dos isómeros geométricos del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{2+}$ . (c) Se pueden preparar dos compuestos de fórmula  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}$ . Muestre la diferencia entre ellos mediante fórmulas estructurales. ¿Qué tipo de isomería ilustra este caso?
- 24.21 Se prepara un complejo tetracoordinado  $\text{MA}_2\text{B}_2$ , el cual resulta tener dos isómeros diferentes. ¿Es posible determinar a partir de esta información si el complejo es cuadrado plano o tetraédrico? En caso afirmativo, ¿cómo es el complejo?

- (a) ¿Es la piridina un ligando monodentado o polidentado?  
 (b) Considere la siguiente reacción en equilibrio:
- $$[\text{Ru}(\text{pi})_4(\text{bipi})]^{2+} + 2\text{pi} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{pi})_6]^{2+} + \text{bipi}$$

¿Cómo es la magnitud de la constante de equilibrio de este equilibrio? Explique en qué se basa su respuesta.

- 24.15 Escriba la fórmula de cada uno de los compuestos siguientes. No olvide usar paréntesis rectangulares para indicar la esfera de coordinación.
- (a) nitrato de hexaaminocromo(III)  
 (b) sulfato de tetraaminocarbonatocobalto(III)  
 (c) bromuro de diclorobis(etilendiamino)platino(IV)  
 (d) diacuotetrabromovanadato(III) de potasio  
 (e) tetrayodomercurato(II) de bis(etilendiamino)zinc(II)
- 24.16 Escriba la fórmula de cada uno de los compuestos siguientes. No olvide usar paréntesis rectangulares para indicar la esfera de coordinación.
- (a) sulfato de pentaacuobromomanganeso(III)  
 (b) nitrato de tris(biperidino)rutenio(II)  
 (c) perclorato de diclorobis(*orto*-fenantrolino)hierro(III)  
 (d) tetrabromo(etilendiamino)cobaltato(III) de sodio  
 (e) tris(oxalato)cromato(III) de hexaaminoníquel(II)
- 24.17 Escriba el nombre de los complejos siguientes con base en las reglas estándar de nomenclatura de complejos de coordinación:
- (a)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (b)  $\text{K}_2[\text{TiCl}_6]$   
 (c)  $\text{MoOCl}_4$  (d)  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}_2$
- 24.18 Escriba el nombre de los complejos de coordinación siguientes:
- (a)  $[\text{Nb}(\text{en})\text{Cl}_3]\text{SO}_4$  (b)  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$   
 (c)  $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4]$  (d)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$

- 24.22 Considere un complejo octaédrico  $\text{MA}_3\text{B}_3$ . ¿Cuántos isómeros geométricos es de esperar que tenga este compuesto? ¿Son isómeros ópticos algunos de los isómeros? En caso afirmativo, ¿cuáles lo son?

- 24.23 Dibuje los isómeros *cis* y *trans* del ion  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ . ¿Es quiral alguno de ellos, o ambos? De ser así, dibuje los dos enantiómeros.

- 24.24 Dibuje los isómeros geométricos del  $[\text{Rh}(\text{bipi})(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^{2+}$ . ¿Tiene isómeros ópticos alguno de estos isómeros geométricos? En caso afirmativo, identifíquelos y dibuje las estructuras de sus enantiómeros.

- 24.25 Dibuje todos los estereoisómeros posibles del (a)  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  tetraédrico; (b)  $[\text{IrCl}_2(\text{PH}_3)_2]^-$  cuadrado plano; (c)  $[\text{Fe}(o\text{-fen})_2\text{Cl}_2]^+$  octaédrico.

- 24.26 Dibuje todos los estereoisómeros posibles del (a)  $[\text{Zn}(\text{en})(\text{CN})_2]$  tetraédrico; (b)  $[\text{CoBr}_2\text{Cl}_2(\text{en})]^-$  octaédrico; (c)  $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}(\text{SCN})]$  cuadrado plano.



**Color, magnetismo; teoría del campo cristalino**

- 24.27** (a) Con una aproximación de 100 nm, ¿cuáles son las longitudes de onda máxima y mínima de la luz visible? (b) ¿Qué significa el término *color complementario*? (c) ¿Cuál es la trascendencia de los colores complementarios en relación con la comprensión de los colores de los complejos metálicos?
- 24.28** (a) Cierta solución absorbe luz con una longitud de onda de 530 nm. ¿Es de esperar que tenga color? (b) Una disolución de cierto compuesto es de color verde. ¿Significa necesariamente esta observación que la disolución absorbe todos los colores de la luz visible distintos del verde? Explique su respuesta. (c) ¿Qué información se presenta usualmente en el *espectro de absorción de luz visible* de un compuesto?
- 24.29** ¿De qué color se ve un compuesto de coordinación que absorbe radiación con una longitud de onda de 580 nm?
- 24.30** Observe en la figura 13.7 que una disolución acuosa de NiCl<sub>2</sub> es verde. Suponiendo que el color verde se debe a una sola banda de absorción, bosqueje la forma de la curva de absorción de la disolución, análoga a la del [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> en la figura 24.27.
- 24.31** En la teoría del campo cristalino, los ligandos se representan con cargas puntuales negativas. ¿Cuál es la base de esta suposición, y cuál es su relación con la naturaleza de los enlaces entre metal y ligando?
- 24.32** Explique por qué los orbitales *d<sub>xy</sub>*, *d<sub>xz</sub>* y *d<sub>yz</sub>* están más abajo en términos de energía que los orbitales *d<sub>z<sup>2</sup></sub>* y *d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>* en presencia de una distribución octaédrica de los ligandos en torno al ion metálico central.
- 24.33** (a) Bosqueje un diagrama que muestre la definición de la *energía de desdoblamiento del campo cristalino* ( $\Delta$ ) de un campo cristalino octaédrico. (b) ¿Cuál es la relación entre la magnitud de  $\Delta$  y la energía de la transición *d-d* en un complejo *d<sup>1</sup>*? (c) ¿Qué es la *serie espectroquímica*?
- 24.34** Como se muestra en la figura 24.27, la transición *d-d* del [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> produce un máximo de absorción a una longitud de onda de 500 nm. (a) ¿Cuál es la magnitud de  $\Delta$  del [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> en kJ/mol? (b) ¿Cómo cambiaría la magnitud de  $\Delta$  si se sustituyeran los ligandos H<sub>2</sub>O del [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> por ligandos NH<sub>3</sub>?
- 24.35** Explique por qué muchos complejos ciano de iones divalentes de metales de transición son amarillos, en tanto que muchos complejos acuo de estos iones son verdes o azules.
- 24.36** El ion [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> es verde; en cambio, el ion [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> es púrpura. Prediga el color predominante de la luz que absorbe cada ion. ¿Cuál de estos iones ab-

sorbe luz de longitud de onda más corta? ¿Concuerdan sus conclusiones con la serie espectroquímica?

- 24.37** Indique el número de electrones *d* asociados con el ion metálico central de cada uno de los complejos siguientes: (a) [Ru(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>; (b) K<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>4</sub>]; (c) Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]; (d) [Mo(EDTA)]ClO<sub>4</sub>; (e) K<sub>3</sub>[ReCl<sub>6</sub>].
- 24.38** Indique el número de electrones *d* asociados con el ion metálico central de cada uno de los complejos siguientes: (a) K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; (b) [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (c) Na<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]; (d) Na[Ag(CN)<sub>2</sub>]; (e) [Sr(EDTA)]<sup>2-</sup>.
- 24.39** Con respecto a cada uno de los metales siguientes, escriba la configuración electrónica del átomo y de su ion 3+: (a) Mn; (b) Ru; (c) Rh. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino de los orbitales *d* de un complejo octaédrico, y muestre la ubicación de los electrones *d* de cada ion 3+, suponiendo un complejo de campo fuerte. ¿Cuántos electrones no apareados hay en cada caso?
- 24.40** Con respecto a cada uno de los metales siguientes, escriba la configuración electrónica del átomo y de su ion 2+: (a) Ru; (b) Mo; (c) Co. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino de los orbitales *d* de un complejo octaédrico, y muestre la ubicación de los electrones *d* de cada ion 2+, suponiendo un complejo de campo débil. ¿Cuántos electrones no apareados hay en cada caso?
- 24.41** Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones *d* de los siguientes complejos: (a) [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (cuatro electrones no apareados); (b) [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (espín alto); (c) [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> (espín bajo); (d) [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (espín bajo); (e) [Cr(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>; (f) [NiF<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.
- 24.42** Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones de los siguientes complejos: (a) [VCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>; (b) [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (complejo de espín alto); (c) [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (complejo de espín bajo); (d) [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (tetraédrico); (e) [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>; (f) [Ti(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.
- 24.43** El complejo [Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> contiene cinco electrones no apareados. Bosqueje el diagrama de niveles de energía de los orbitales *d*, e indique la ubicación de los electrones en este ion complejo. ¿Es el ion un complejo de espín alto, o de espín bajo?
- 24.44** El ion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> tiene un electrón no apareado; en cambio, el [Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> tiene cinco electrones no apareados. Con base en estos resultados, ¿qué se concluye en cada caso en cuanto a que si el complejo es de espín alto o de espín bajo? ¿Qué se puede decir acerca de la ubicación del SCN<sup>-</sup> en la serie espectroquímica?

**Ejercicios adicionales**

- 24.45** Cite uno o más ejemplos de lo siguiente:
- (a) Un complejo octaédrico con dos ligandos bidentados y dos monodentados.
  - (b) Un complejo con número de coordinación 4
  - (c) Un complejo de espín alto y uno de espín bajo del mismo ion metálico
  - (d) Un ligando capaz de presentar isomería de enlace
  - (e) Un ion complejo que presenta isomería geométrica
  - (f) Un complejo que presenta isomería óptica pero no isomería geométrica
- 24.46** Con base en los valores de conductividad molar que aquí se indican con respecto a la serie de complejos de platino(IV), escriba la fórmula de cada compuesto de modo que se muestre cuáles ligandos están en la esfera de coordinación del metal. Como ejemplo, las conductividades molares del NaCl y del BaCl<sub>2</sub> son de 107 ohm<sup>-1</sup> y 197 ohm<sup>-1</sup>, respectivamente.

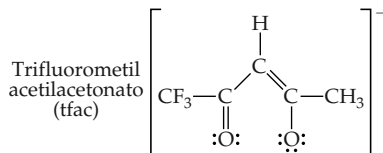
Complejo	Conductividad molar (ohm <sup>-1</sup> )* de una disolución 0.050 M
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	523
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	228
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	97
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0
KPt(NH <sub>3</sub> )Cl <sub>5</sub>	108

\*El ohm es una unidad de resistencia; la conductividad es el inverso de la resistencia.

- 24.47** (a) Un compuesto de fórmula RuCl<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O se disuelve en agua y forma una disolución de color aproximadamente igual al del sólido. Inmediatamente después de formar la disolución, la adición de un exceso de AgNO<sub>3</sub>(ac) provoca la formación de 2 mol de AgCl sólido por mol de complejo. Escriba la fórmula del compuesto, mostrando cuáles ligandos están presentes probablemente en la esfera de coordinación. (b) Después que una disolución de

$\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ha permanecido en reposo durante un año aproximadamente, la adición de  $\text{AgNO}_3(ac)$  provoca la precipitación de 3 mol de  $\text{AgCl}$  por mol de complejo. ¿Qué ha ocurrido en el tiempo transcurrido?

- 24.48** Bosqueje la estructura del complejo de cada uno de los compuestos siguientes:
- (a)  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$   
 (b)  $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$   
 (c)  $\text{trans-NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   
 (d)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$
- 24.49** (a) Escriba el nombre completo de cada uno de los compuestos del ejercicio 24.48. (b) ¿Es ópticamente activo alguno de estos complejos? Explique su respuesta.
- 24.50** La molécula *dimetilfosfinoetano*  $[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ , que se abrevia *dmfe* se emplea como ligando en algunos complejos que sirven como catalizadores. Un complejo que contiene este ligando es el  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dmfe})$ . (a) Dibuje una estructura de Lewis del *dmfe* y determine si puede actuar como ligando polidentado. (b) Determine el estado de oxidación del Mo en el  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dmfe})$ . (c) Bosqueje la estructura del  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dmfe})$  y determine si puede tener varios isómeros.
- 24.51** Aunque se conoce la configuración *cis* del  $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ , no se conoce una forma *trans*. (a) Explique por qué no es posible el compuesto *trans*. (b) Sugiera qué tipo de ligando se necesitaría para formar una coordinación *trans*-bidentada a un átomo metálico.
- [24.52]** El ion acetilacetona forma complejos muy estables con muchos iones metálicos. Actúa como ligando bidentado, que se coordina al metal en dos posiciones adyacentes. Spongua que se sustituye uno de los grupos  $\text{CH}_3$  del ligando por un grupo  $\text{CF}_3$ , según se muestra:

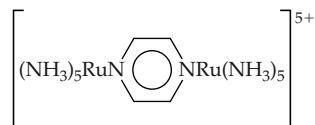


Bosqueje todos los isómeros posibles del complejo con tres ligandos *tfac* en cobalto(III). (Puede usar el símbolo  $\bullet$  o  $\circ$  para representar el ligando.)

- 24.53** Escriba enunciados breves acerca de la importancia de los complejos siguientes en los sistemas vivos: (a) hemoglobina; (b) clorofila; (c) sideróforos.
- 24.54** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que representen las observaciones siguientes. (En algunos casos el complejo en cuestión ya ha sido estudiado en el texto.) (a) El cloruro de plata sólido se disuelve en un exceso de amoníaco acuoso. (b) El complejo verde  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , por tratamiento con agua por largo tiempo, se convierte en un complejo pardo anaranjado. En la reacción de  $\text{AgNO}_3$  con una disolución del producto precipitan 3 mol de  $\text{AgCl}$  por mol de Cr presente. (Escriba dos ecuaciones químicas.) (c) Cuando se agrega una disolución de  $\text{NaOH}$  a una disolución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , se forma un precipitado. Al agregar un exceso de disolución de  $\text{NaOH}$ , el precipitado se disuelve. (Escriba dos ecuaciones químicas.) (d) Una disolución rosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  se torna de color azul intenso al agregar ácido clorhídrico concentrado.
- 24.55** Algunos complejos metálicos tienen un número de coordinación de 5. Uno de ellos es el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , que adopta una geometría *bipirámide trigonal* (véase la figura 9.8). (a) Escriba el nombre del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con base en las reglas de nomenclatura de los compuestos de coordinación. (b) ¿Cuál es el estado de oxidación del Fe en este compuesto? (c) Su-

ponga que se sustituye uno de los ligandos CO por un ligando  $\text{CN}^-$  para formar  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]^-$ . ¿Cuántos isómeros geométricos tendría este complejo?

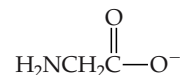
- 24.56** ¿Qué propiedades de los ligandos determinan el tamaño del desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* en presencia de una distribución octaédrica de ligandos en torno a un ion de metal de transición? Explique su respuesta.
- 24.57** ¿Cuáles de los objetos siguientes son quirales? (a) un zapato izquierdo; (b) una rebanada de pan; (c) un tornillo para madera; (d) un modelo molecular del  $\text{Zn}(\text{en})\text{Cl}_2$ ; (e) un palo de golf típico.
- 24.58** Se conocen los complejos  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  y  $[\text{VF}_6]^{3-}$ . (a) Dibuje el diagrama de niveles energéticos de orbitales *d* de los complejos octaédricos de V(III). (b) ¿A qué se deben los colores de estos complejos? (c) ¿De cuál de los dos complejos es de esperar que absorba luz de mayor energía? Explique su respuesta.
- [24.59]** Una de las especies más famosas de la química de coordinación es el complejo de Creutz-Taube:



Se llama así en honor a los dos científicos que lo descubrieron y estudiaron inicialmente sus propiedades. El ligando central es pirazina, un anillo plano de seis miembros con átomos de nitrógeno en lados opuestos. (a) ¿Cómo se explica el hecho de que el complejo, que tiene sólo ligandos neutros, posea una carga global impar? (b) El metal está en una configuración de espín bajo en ambos casos. Suponiendo una coordinación octaédrica, dibuje el diagrama de niveles de energía de orbitales *d* de cada metal. (c) En muchos experimentos los dos iones metálicos parecen hallarse en estados exactamente equivalentes. ¿Se le ocurre alguna razón que explique esta aparente equivalencia, teniendo en cuenta que los electrones se desplazan con gran rapidez en comparación con el núcleo?

- 24.60** Las soluciones de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ambos octaédricos) y  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (tetraédrico) son coloridas. Una es rosa, otra azul y otra amarilla. Con base en la serie espectroquímica, y recordando que el desdoblamiento de energías en los complejos tetraédricos es normalmente mucho menor que en los octaédricos, asigne uno de los colores a cada complejo.
- 24.61** La oxihemoglobina, con un  $\text{O}_2$  unido al hierro, es un complejo de Fe(II) de espín bajo; la desoxihemoglobina, sin la molécula de  $\text{O}_2$ , es un complejo de espín alto. ¿Cuántos electrones no apareados tienen el ion metálico como centro en cada caso? Explique en términos generales por qué las dos formas de hemoglobina tienen diferente color (la hemoglobina es roja; en cambio, la desoxihemoglobina tiene un tinte azulado).
- 24.62** Bosqueje dos conjuntos de ejes *x* y *y* con cargas puntuales negativas equidistantes del origen a lo largo de los ejes  $\pm x$  y  $\pm y$ . En uno de los conjunto de ejes, bosqueje un orbital  $d_{xy}$ . En el otro, bosqueje un orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Con ayuda de sus bosquejos, explique por qué el orbital  $d_{x^2-y^2}$  es de mayor energía que el orbital  $d_{xy}$  en un campo cristalino cuadrado plano.
- 24.63** Indique de cuál complejo de cada uno de los pares siguientes es de esperar que absorba a una longitud de onda más larga: (a)  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  o  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; (b)  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  o  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ; (c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  o  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Explique su razonamiento en cada caso.

- [24.64] Considere los aniones tetraédricos  $\text{VO}_4^{3-}$  (ion ortovanadato),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ion cromato) y  $\text{MnO}_4^-$  (ion permanganato). (a) Estos aniones son *isoelectrónicos*. ¿Qué significa esta aseveración? (b) ¿Es de esperar que estos aniones presenten transiciones *d-d*? Explique su respuesta. (c) Como se menciona en “Una perspectiva más detallada” sobre el color por transferencia de carga, el color violeta del  $\text{MnO}_4^-$  se debe a una *transferencia de carga de ligando a metal* (TCLM). ¿Qué significa este término? (d) La transición TCLM en el  $\text{MnO}_4^-$  tiene lugar a una longitud de onda de 565 nm. El ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  es amarillo. ¿Es la longitud de onda de la transición TCLM del cromato mayor o menor que la correspondiente al  $\text{MnO}_4^-$ ? Explique su respuesta. (e) El ion  $\text{VO}_4^{3-}$  es incoloro. ¿Es congruente esta observación con las longitudes de onda de las transiciones TCLM del  $\text{MnO}_4^-$  y del  $\text{CrO}_4^{2-}$ ?
- [24.65] El color rojo del rubí se debe a la presencia de iones Cr(III) en sitios octaédricos de la red del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dibuje el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino del Cr(III) en este ambiente. Suponga que se somete el cristal de rubí a una presión muy grande. ¿Cómo variará la longitud de onda de absorción del rubí en función de la presión? Explique su respuesta.
- 24.66 En 2001, químicos de la SUNY-Stonybrook consiguieron sintetizar el complejo *trans*- $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CO})_2]^{2-}$ , el cual podría ser un modelo de los complejos que pudieron haber desempeñado un papel en el origen de la vida. (a) Bosqueje la estructura del complejo. (b) El complejo se aísla como sal de sodio. Escriba el nombre completo de esta sal. (c) ¿Cuál es el estado de oxidación del Fe en este complejo? ¿Cuántos electrones *d* están asociados con el Fe en este complejo? (d) ¿Es de esperar que este complejo sea de espín alto, o de espín bajo? Explique su respuesta.
- [24.67] Cuando Alfred Werner trabajaba en el campo de la química de coordinación, algunas personas argumentaban que la actividad óptica que se observaba en los complejos quirales que Werner había preparado se debía a la presencia de átomos de carbono en la molécula. A fin de refutar este argumento, Werner sintetizó un complejo quiral de cobalto sin átomos de carbono, y consiguió resolverlo en sus enantiómeros. Idee un complejo de cobalto(III) que sería quiral si se pudiera sintetizar, y que no contenga átomos de carbono. (Quizá no sea posible sintetizar el complejo que idee, pero no se preocupe por eso de momento.)
- 24.68 Muchos iones metálicos presentes en cantidades muy pequeñas se encuentran en el torrente sanguíneo en forma de complejos con aminoácidos o péptidos pequeños. El anión del aminoácido glicina (símbolo: gli) es capaz de actuar como ligando bidentado que se coordina al metal por medio de los átomos de nitrógeno y  $-\text{O}^-$ .



¿Cuántos isómeros son posibles del (a)  $[\text{Zn}(\text{gli})_2]$  (tetraédrico); (b)  $[\text{Pt}(\text{gli})_2]$  (cuadrado plano); (c)  $[\text{Co}(\text{gli})_3]$  (octaédrico)? Bosqueje todos los isómeros posibles. Represente el ligando como  $\underline{\text{N}}\text{O}$ .

- [24.69] Suponga que un ion de un metal de transición está en una red cristalina en que se encuentra en contacto con sólo dos aniones cercanos, situados en los lados opuestos del metal. Dibuje un diagrama del desdoblamiento de los orbitales *d* del metal que provocaría un campo cristalino de esta naturaleza. Suponiendo que el campo es fuerte, ¿cuántos electrones no apareados son de esperar en un ion metálico con seis electrones *d*? (Pista: Considere el eje lineal como el eje *z*.)

### Ejercicios integradores

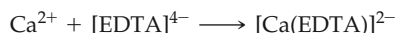
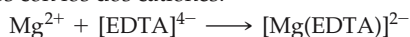
- 24.70 Los elementos metálicos son componentes indispensables de muchas enzimas importantes que actúan dentro de nuestro organismo. La *anhidrasa carbónica*, que contiene  $\text{Zn}^{2+}$ , se encarga de la rápida interconversión del  $\text{CO}_2$  y el ion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ . El zinc de la anhidrasa carbónica está coordinado por tres grupos nitrogenados y una molécula de agua. La acción de la enzima depende del hecho de que la molécula de agua coordinada es más ácida que las moléculas de la masa de disolvente. Explique este hecho en términos de la teoría de ácidos y bases de Lewis (Sección 16.11).
- 24.71 Dos compuestos diferentes se formulan como  $\text{CoBr}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{NH}_3$ . El compuesto A es de color violeta oscuro y el compuesto B es rojo violeta. Cuando se trata el compuesto A con  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ , no hay reacción; en cambio, el compuesto B reacciona con el  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  y forma un precipitado blanco. Cuando se trata el compuesto A con  $\text{BaCl}_2(\text{ac})$ , se forma un precipitado blanco, en tanto que el compuesto B no reacciona con el  $\text{BaCl}_2(\text{ac})$ . (a) ¿Está el Co en el mismo estado de oxidación en estos complejos? (b) Explique la reactividad de los compuestos A y B con  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  y  $\text{BaCl}_2(\text{ac})$ . (c) ¿Son isómeros uno del otro los compuestos A y B? En caso afirmativo, ¿cuál categoría de la figura 24.18 es la que mejor describe la isomería que se observa en estos complejos? (d) ¿Qué tipo de electrólitos (fuertes, débiles o no electrólitos) es de esperar que sean los compuestos A y B?
- [24.72] La molécula *metilamina* ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) actúa como ligando monodentado. Lo que sigue son los equilibrios y los datos termodinámicos a 298 K de las reacciones de la metilamina y la en con  $\text{Cd}^{2+}(\text{ac})$ :
- $$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}(\text{ac})$$
- $$\Delta H^\circ = -57.3 \text{ kJ}; \Delta S^\circ = -67.3 \text{ J/K}; \Delta G^\circ = -37.2 \text{ kJ}$$
- $$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{en}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}(\text{ac})$$
- $$\Delta H^\circ = -56.5 \text{ kJ}; \Delta S^\circ = +14.1 \text{ J/K}; \Delta G^\circ = -60.7 \text{ kJ}$$
- (a) Calcule el  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K_{\text{eq}}$  de la siguiente reacción de *intercambio de ligandos*:
- $$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}(\text{ac}) + 2\text{en}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}(\text{ac}) + 4\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{ac})$$
- (b) Con base en el valor de la  $K_{\text{eq}}$  del inciso (a), ¿que se concluye acerca de esta reacción? ¿Qué concepto se demuestra? (c) Determine la magnitud de las contribuciones de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y de entropía ( $-T\Delta S^\circ$ ) al  $\Delta G^\circ$  de la reacción de intercambio de ligandos. Explique las magnitudes relativas. (d) Con base en la información de este ejercicio y en el recuadro de “Una perspectiva más detallada” sobre el efecto del quelato, prediga el signo de  $\Delta H^\circ$  de la reacción hipotética siguiente:
- $$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}(\text{ac}) + 4\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{ac}) + 4\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{ac})$$
- 24.73 El análisis elemental de un complejo de paladio formado a partir de una disolución que contenía ion bromuro y piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (un buen donador de pares electrónicos) indica una composición de 37.6% de bromo, 28.3% de carbono, 6.60% de nitrógeno y 2.37% de hidrógeno en

masa. El compuesto es ligeramente soluble en varios disolventes orgánicos; sus soluciones en agua o alcohol no conducen la electricidad. Se determina experimentalmente que su momento dipolar es cero. Escriba su fórmula química e indique su estructura probable.

**24.74** Se purifica y se analiza un complejo de manganeso formado a partir de una disolución que contenía bromuro de potasio y ion oxalato. El compuesto contiene 10.0% de Mn, 28.6% de potasio, 8.8% de carbono y 29.2% de bromo en masa. El resto del compuesto es oxígeno. Una disolución acuosa del complejo tiene aproximadamente la misma conductividad eléctrica que una disolución equimolar de  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Escriba la fórmula del compuesto empleando paréntesis rectangulares para denotar el manganeso y su esfera de coordinación.

**24.75** (a) En estudios realizados hace tiempo se observó que cuando se colocaba el complejo  $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$  en agua, la conductividad eléctrica de una disolución 0.05 M aumentaba de un valor inicial de  $191\text{ ohm}^{-1}$  a un valor final de  $374\text{ ohm}^{-1}$  en un lapso de alrededor de una hora. Sugiera una explicación de los resultados observados. (Véanse en el ejercicio 24.46 los datos comparativos pertinentes.) (b) Escriba una ecuación química balanceada que represente la reacción. (c) Se preparan 500 mL de disolución disolviendo 3.87 g del complejo. Inmediatamente después de preparar la disolución, y antes que la conductividad haya cambiado, se titula una muestra de 25.00 mL de la disolución con disolución 0.0100 M de  $AgNO_3$ . ¿Qué volumen de  $AgNO_3$  espera usted que se requiera para precipitar el  $Br^-$  (ac)? (d) Con base en su respuesta al inciso (b), ¿qué volumen de disolución de  $AgNO_3$  se necesitaría para titular otra muestra de 25.00 mL de  $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$  una vez que han ocurrido todos los cambios de conductividad?

**24.76** Se determinó la concentración total de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en cierta agua dura titulando una muestra de 0.100 L del agua con disolución de  $EDTA^{4-}$ . El  $EDTA^{4-}$  forma quelatos con los dos cationes:



Se necesitaron 31.5 mL de disolución de  $[EDTA]^{4-}$  0.0104 M para alcanzar el punto final de la titulación. Una segun-

da muestra de 0.100 L se trató con ion sulfato para precipitar el  $Ca^{2+}$  como sulfato de calcio. Después se tituló el  $Mg^{2+}$  con 18.7 mL de  $[EDTA]^{4-}$  0.0104 M. Calcule la concentración de  $Mg^{2+}$  y de  $Ca^{2+}$  en el agua dura en mg/L.

**24.77** El valor de  $\Delta$  del complejo  $[CrF_6]^{3-}$  es de 182 kJ/mol. Calcule la longitud de onda esperada de la absorción correspondiente a la promoción de un electrón del conjunto de orbitales  $d$  de menor energía al de mayor energía de este complejo. ¿Debe absorber el complejo en el intervalo visible? (Quizá necesite repasar el ejercicio tipo 6.3; no olvide dividir entre el número de Avogadro.)

**[24.78]** Se sumerge un electrodo de Cu en una disolución con una concentración 1.00 M de  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  y 1.00 M de  $NH_3$ . Cuando el cátodo es un electrodo estándar de hidrógeno, la fem de la celda resulta ser de +0.08 V. ¿Cuál es la constante de formación del  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ?

**[24.79]** El complejo  $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$  sufre reacciones de sustitución con diversos ligandos, en las que se sustituye la molécula de agua por el ligando.



Las constantes de velocidad correspondientes a varios ligandos son las siguientes:

Ligando, L	$k$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )
Piridina	$6.3 \times 10^3$
$SCN^-$	$2.7 \times 10^2$
$CH_3CN$	$3.0 \times 10$

(a) Un posible mecanismo de esta reacción de sustitución es que la molécula de agua se disocie del complejo en el paso determinante de la velocidad, y después el ligando L llene el vacío en un segundo paso rápido. Otro mecanismo posible es que L se aproxime al complejo, comience a formar un nuevo enlace con el metal y desplace la molécula de agua, todo esto en un solo paso concertado. ¿Cuál de estos dos mecanismos es congruente con los datos? Explique su respuesta. (b) ¿Qué sugieren los resultados acerca de la basicidad relativa de los tres ligandos con respecto al Ru(III)? (c) Suponiendo que todos los complejos son de espín bajo, ¿cuántos electrones no apareados hay en cada uno?



## Ejercicios con el CD-ROM

**24.80** Responda las preguntas siguientes después de ver el vídeo **Isomería (Isomerims, eCapítulo 24.3)**: (a) ¿Cuál o cuáles de las tres geometrías pueden presentar isomería *cis-trans*? Dibuje estructuras de ejemplos para respaldar su respuesta. (b) ¿Cuál o cuáles de las tres geometrías pueden presentar isomería óptica? También en este caso dibuje estructuras para respaldar su respuesta.

**24.81** En el vídeo **Isomería (Isomerims, eCapítulo 24.3)** se muestran los isómeros *cis* y *trans* del ion tetraaminodiclorocobalto(III). (a) ¿Es quiral alguno de estos isómeros? En caso afirmativo, ¿cuál? (b) Con respecto a los complejos siguientes, diga si es posible la isomería *cis-trans* y si es quiral cada isómero:  $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$ ;  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ;  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  y  $[Cr(en)_2Br_2]^+$ . (c) ¿Es posible que un complejo octaédrico sea incapaz de presentar isomería *cis-trans* y sin embargo sea quiral? Explique su respuesta.

**24.82** El vídeo **Actividad óptica (Optical Activity, eCapítulo 24.3)** ilustra la interacción de la luz polarizada en un plano con una disolución que contiene un solo enantiómero de un

compuesto quiral. (a) ¿Qué significa el término *enantiómero*? (b) ¿En qué aspectos difieren los enantiómeros en cuanto a sus propiedades físicas y químicas? (c) ¿Qué es una mezcla racémica? (d) ¿Cómo interactúa con la luz polarizada en un plano una disolución que contiene una mezcla racémica?

**24.83** Los enantiómeros se designan como *d* si hacen girar el plano de la luz polarizada en un plano en el sentido de las manecillas del reloj, o como *l*, si lo hacen girar en sentido contrario. Vea el vídeo **Actividad óptica (Optical Activity, eCapítulo 24.3)**. (a) Dibuje los dos enantiómeros de cada uno de los siguientes complejos ópticamente activos: *cis*- $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ ;  $[Co(en)_3]^{3+}$ ; *cis*- $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ . (b) ¿De cuáles de las soluciones siguientes es de esperar que hagan girar el plano de la luz polarizada en un plano? Una mezcla equimolar de *l-cis*- $[Cr(en)_2Cl_2]^+$  y *d-cis*- $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ ; una mezcla equimolar de *d-cis*- $[Cr(en)_2Cl_2]^+$  y *trans*- $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ ; una mezcla equimolar de *d*- $[Co(en)_3]^{3+}$  y *d-cis*- $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ . Explique sus predicciones.

# Capítulo 25

## Química de la vida: química orgánica y biológica

La información genética que da lugar a las semejanzas y también a las diferencias entre estos dos tigres se transfiere de una generación a la siguiente mediante la duplicación de moléculas de ácido desoxirribonucleico (ADN).



<b>25.1</b>	Algunas características generales de las moléculas orgánicas
<b>25.2</b>	Introducción a los hidrocarburos
<b>25.3</b>	Alcanos
<b>25.4</b>	Hidrocarburos insaturados
<b>25.5</b>	Grupos funcionales: alcoholes y éteres
<b>25.6</b>	Compuestos con un grupo carbonilo
<b>25.7</b>	Quiralidad en química orgánica
<b>25.8</b>	Introducción a la bioquímica
<b>25.9</b>	Proteínas
<b>25.10</b>	Carbohidratos
<b>25.11</b>	Ácidos nucleicos

**EL ELEMENTO CARBONO** forma un número inmenso de compuestos. Se conocen más de 16 millones de compuestos que contienen carbono, y alrededor de 90% de los compuestos nuevos que se sintetizan cada año contienen carbono. El estudio de los compuestos de carbono constituye una rama aparte de la química que se conoce como **química orgánica**. Este término surgió de la creencia del siglo XVIII de que solamente los sistemas vivos podían formar compuestos orgánicos. Esta idea fue refutada en 1828 por el químico alemán Friedrich Wöhler cuando sintetizó urea ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ), una sustancia orgánica presente en la orina de los mamíferos, calentando cianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{OCN}$ ), una sustancia inorgánica.

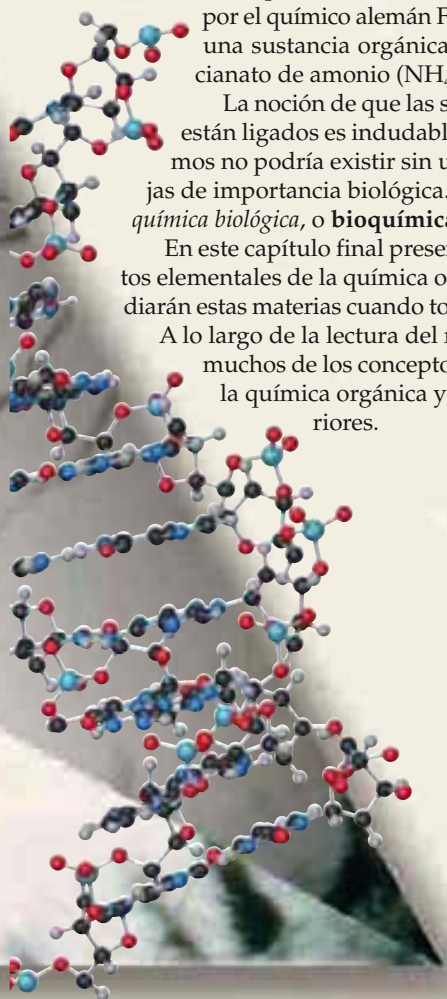
La noción de que las sustancias químicas orgánicas y los organismos vivos están ligados es indudablemente cierta en un sentido: la vida como la conocemos no podría existir sin un enorme conjunto de moléculas orgánicas complejas de importancia biológica. El estudio de la química de los seres vivos se llama *química biológica*, o **bioquímica**.

En este capítulo final presentamos un breve panorama de algunos de los aspectos elementales de la química orgánica y de la bioquímica. Muchos de ustedes estudiarán estas materias cuando tomen otros cursos dedicados por entero a estos temas.

A lo largo de la lectura del material que aquí se presenta, se podrá advertir que muchos de los conceptos importantes para comprender los fundamentos de la química orgánica y la bioquímica ya se han expuesto en capítulos anteriores.

### ► Lo que veremos ◀

- Comenzaremos haciendo un breve repaso de la estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.
- A continuación estudiaremos los *hidrocarburos*, esto es, los compuestos que contienen sólo C y H.
- Hay varias clases de hidrocarburos. Aquellos en los que todos los enlaces son sencillos se llaman *alcanos*. Los hidrocarburos con uno o más enlaces  $\text{C}=\text{C}$  se conocen como *alquenos*, y los que tienen uno o más enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  son los *alquinos*. Los hidrocarburos *aromáticos* tienen al menos un anillo plano con electrones  $\pi$  deslocalizados.
- Una de las razones del enorme número de compuestos orgánicos es la existencia de *isómeros*, que son compuestos de composición idéntica cuyas moléculas tienen diferente estructura.
- Un principio organizador central de la química orgánica es el *grupo funcional*: un grupo de átomos en el que se llevan a cabo la mayor parte de las reacciones químicas del compuesto. Se estudian varios grupos funcionales, entre ellos el grupo alcohol.
- El capítulo concluye con el examen de varias clases de moléculas de importancia bioquímica: *proteínas*, *carbohidratos* y *ácidos nucleicos*.



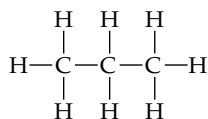
## 25.1 Algunas características generales de las moléculas orgánicas

¿Qué tiene de especial el carbono que da origen a la enorme diversidad de sus compuestos y permite que éstos desempeñen papeles tan cruciales en la biología y la industria? Consideremos algunos rasgos generales de las moléculas orgánicas y, al mismo tiempo, repasemos algunos de los principios aprendidos en capítulos anteriores.

### Estructura de las moléculas orgánicas

La estructura tridimensional de las moléculas orgánicas y bioquímicas desempeña un papel fundamental en la determinación de su comportamiento físico y químico. Debido a que el carbono tiene cuatro electrones de valencia ( $[\text{He}]2s^22p^2$ ), forma cuatro enlaces en prácticamente todos sus compuestos. Cuando los cuatro enlaces son enlaces sencillos, los pares de electrones tienen una disposición tetraédrica.  $\infty$  (Sección 9.2) En el modelo de hibridación, por tanto, los orbitales  $2s$  y  $2p$  del carbono tienen una hibridación  $sp^3$ .  $\infty$  (Sección 9.5) Cuando hay un doble enlace, la disposición es plana trigonal (hibridación  $sp^2$ ). Con dos dobles enlaces o con un triple enlace, la disposición es lineal (hibridación  $sp$ ). En la figura 25.1  $\blacktriangledown$  se muestran algunos ejemplos.

Casi todas las moléculas orgánicas tienen enlaces C—H. Debido a que la capa de valencia del H sólo puede alojar dos electrones, el hidrógeno forma un solo enlace covalente. En consecuencia, los átomos de hidrógeno siempre se encuentran en la superficie de las moléculas orgánicas; por ejemplo, en la molécula de propano:



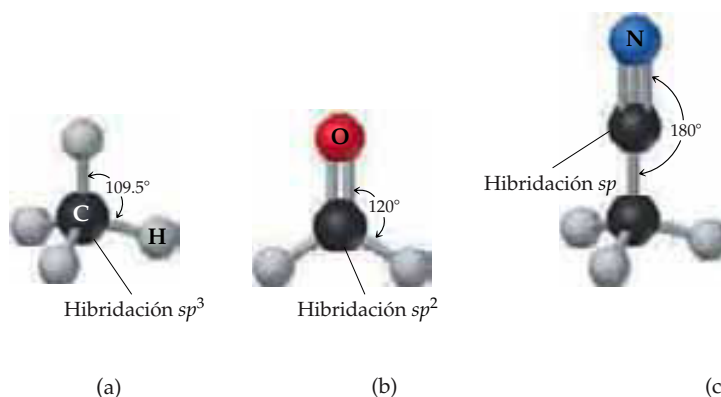
Los enlaces C—C forman la columna vertebral o esqueleto de la molécula, en tanto que los átomos de H se hallan en la superficie o “piel” de la molécula.

La disposición de los enlaces en torno a los átomos individuales es importante para determinar la forma molecular global. A su vez, la forma global de las moléculas orgánicas y bioquímica también es importante para determinar cómo habrán de reaccionar con otras moléculas y con qué rapidez. También determina algunas propiedades físicas importantes.

### Estabilidad de las sustancias orgánicas

En la Sección 8.8 estudiamos la fuerza media de diversos enlaces químicos, entre ellos los que son característicos de las moléculas orgánicas, como los enlaces C—H, C—C, C—N, C—O y C=O. El carbono forma fuertes enlaces con diversos elementos, en especial con H, O, N y los halógenos. Asimismo, el carbono tiene una capacidad excepcional para enlazarse consigo mismo para formar una gran variedad de moléculas con cadenas o anillos de átomos de carbono. Como vimos en el capítulo 8,

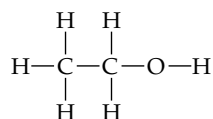
**► Figura 25.1** Modelos moleculares que muestran las tres geometrías comunes en torno al carbono: (a) tetraédrica en el metano ( $\text{CH}_4$ ), donde el carbono está unido a otros cuatro átomos; (b) plana trigonal en el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), donde el carbono está unido a otros tres átomos; y (c) lineal en el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), donde el carbono superior está unido a dos átomos.



los dobles enlaces son en general más fuertes que los enlaces sencillos, y los triples enlaces son más fuertes que los dobles enlaces. La creciente fuerza de los enlaces al aumentar el orden de enlace se da acompañada de un acortamiento del enlace. Así pues, la longitud de los enlaces carbono-carbono disminuye según el orden  $C-C > C=C > C\equiv C$ .

Con base en mediciones calorimétricas, sabemos que la reacción de una sustancia orgánica simple, como el metano ( $CH_4$ ), con oxígeno es muy exotérmica.  $\infty$  (Secciones 5.6, 5.7 y 5.8) De hecho, la combustión del metano (gas natural) mantiene calientes muchos de nuestros hogares durante los meses de invierno. Aunque las reacciones de casi todos los compuestos orgánicos con oxígeno son exotérmicas, un gran número de éstos son estables por tiempo indefinido a temperatura ambiente y en presencia de aire porque la energía de activación necesaria para que se inicie la combustión es grande.

Casi todas las reacciones con barreras de activación pequeñas o moderadas se inician cuando una región de gran densidad electrónica de una molécula se topa con una región de escasa densidad electrónica de otra molécula. Las regiones de gran densidad electrónica pueden deberse a la presencia de un enlace múltiple o al átomo más electronegativo de un enlace polar. En virtud de su fortaleza y de su carencia de polaridad, los enlaces sencillos  $C-C$  son relativamente poco reactivos. Los enlaces  $C-H$  también son poco reactivos en su mayoría por las mismas razones. El enlace  $C-H$  es prácticamente no polar porque la electronegatividad del C (2.5) y la del H (2.1) son parecidas. Para comprender mejor las implicaciones de estos hechos, considérese el etanol:



Las diferencias de los valores de electronegatividad del C (2.5) y del O (3.5), así como las del O y del H (2.1), indican que los enlaces  $C-O$  y  $O-H$  son muy polares. Por consiguiente, estos enlaces participan en las reacciones químicas del etanol. Un grupo de átomos como el grupo  $C-O-H$ , que determina cómo funciona o reacciona una molécula orgánica, es un **grupo funcional**. El grupo funcional es el centro de reactividad de las moléculas orgánicas.

### Estabilidad y propiedades ácido-base de las sustancias orgánicas

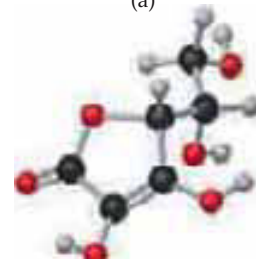
En la mayor parte de las sustancias orgánicas los enlaces más comunes son los de carbono-carbono y carbono-hidrógeno, que son poco polares. Por esta razón, la polaridad global de las moléculas orgánicas suele ser pequeña. Por lo general son solubles en disolventes no polares y no muy solubles en agua.  $\infty$  (Sección 13.3) Las moléculas solubles en disolventes polares como el agua son las que tienen grupos polares en la superficie de la molécula, como en el caso de la glucosa [Figura 25.2(a)]  $\blacktriangleright$  o del ácido ascórbico [vitamina C, Figura 25.2(b)]. Las moléculas orgánicas tensoactivas tienen una parte larga no polar que se extiende dentro de un medio no polar, y un "grupo cabeza" iónico polar que se extiende en un medio polar como el agua [Figura 25.2(c)].  $\infty$  (Sección 13.6) Este tipo de estructura está presente en muchas sustancias de importancia biológica, así como en los jabones y detergentes.

Muchas sustancias orgánicas contienen grupos ácidos o básicos. Las sustancias ácidas más importantes son los ácidos carboxílicos, que tienen el grupo funcional  $-COOH$ .  $\infty$  (Sección 16.10) Las sustancias básicas de mayor importancia son las aminas, que tienen los grupos  $-NH_2$ ,  $-NHR$  o  $-NR_2$ , donde R es un grupo orgánico consistente en cierta combinación de enlaces  $C-C$  y  $C-H$ ; por ejemplo,  $-CH_3$  o  $-C_2H_5$ .  $\infty$  (Sección 16.7)

A lo largo de la lectura del capítulo encontrará muchas referencias conceptuales con material de capítulos anteriores, muchas de ellas referentes a las secciones más recientes. *Lo exhortamos encarecidamente a seguir estas referencias y repasar el material previo.* Con ello mejorará definitivamente su comprensión y apreciación de la química orgánica y de la bioquímica.



Glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ )  
(a)



Ácido ascórbico ( $HC_6H_7O_6$ )  
(b)



Tensoactivo ( $C_{17}H_{35}COO^-$ )  
(c)

$\blacktriangle$  **Figura 25.2** (a) Glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ), un azúcar simple; (b) ácido ascórbico ( $HC_6H_7O_6$ ), conocido como vitamina C; (c) ion estearato ( $C_{17}H_{35}COO^-$ ), un ion que funciona como tensoactivo. (A fin de que la figura quepa en el espacio disponible, se ha dibujado el tensoactivo a una escala relativa diferente que los modelos de la glucosa y del ácido ascórbico.)




## 25.2 Introducción a los hidrocarburos

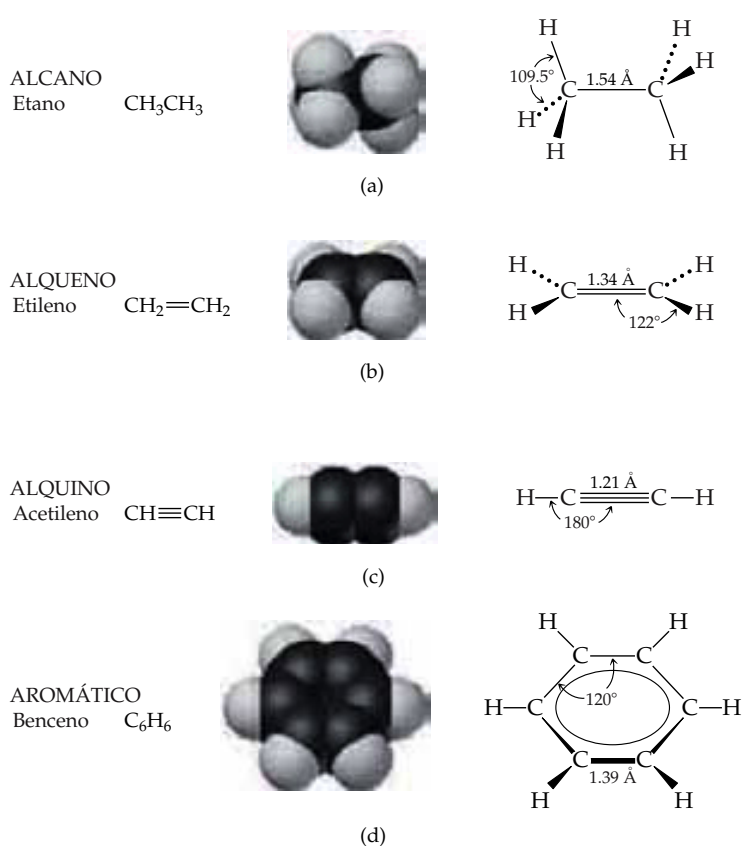
Por ser tan numerosos los compuestos de carbono, es conveniente organizarlos en familias que presentan semejanzas estructurales. La clase más sencilla de compuestos orgánicos es la de los *hidrocarburos*, que son los que se componen sólo de carbono e hidrógeno. La característica estructural clave de los hidrocarburos (y de la mayor parte de las otras sustancias orgánicas) es la presencia de enlaces estables carbono-carbono. El carbono es el único elemento capaz de formar largas cadenas estables de átomos unidos por enlaces sencillos, dobles o triples.

Los hidrocarburos se dividen en cuatro tipos generales, de acuerdo con el tipo de enlaces carbono-carbono de sus moléculas. La figura 25.3 ▼ muestra un ejemplo de cada uno de estos cuatro tipos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. En estos hidrocarburos, al igual que en otros compuestos orgánicos, cada átomo de C tiene invariablemente cuatro enlaces (cuatro enlaces sencillos, dos enlaces sencillos y un doble enlace, o un enlace sencillo y un triple enlace).

Los **alcanos** son hidrocarburos que contienen únicamente enlaces sencillos, como el etano ( $C_2H_6$ ). Debido a que los alcanos contienen el máximo número posible de átomos de hidrógeno por átomo de carbono, se les llama *hidrocarburos saturados*. Los **alquenos**, también conocidos como olefinas, son hidrocarburos que contienen un doble enlace  $C=C$ , como el etileno ( $C_2H_4$ ). Los **alquinos** contienen un triple enlace  $C\equiv C$ , como el acetileno ( $C_2H_2$ ). En los **hidrocarburos aromáticos** los átomos de carbono están unidos formando una estructura de anillo plano que contiene enlaces tanto  $\sigma$  como  $\pi$  entre átomos de carbono. El benceno ( $C_6H_6$ ) es el ejemplo mejor conocido de hidrocarburo aromático. Los alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos

► **Figura 25.3** Nombres, estructuras geométricas y fórmulas moleculares de ejemplos de cada tipo de hidrocarburo.

 **Ejercicios con el CD-ROM**  
Etano, etileno, acetileno, benceno  
(Ethane, Ethylene, Acetylene,  
Benzene)



se describen como *hidrocarburos insaturados* porque contienen menos hidrógeno que un alcano con el mismo número de átomos de carbono.

Los miembros de estas distintas clases de hidrocarburos presentan diferentes comportamientos químicos, como veremos en breve. Sin embargo, sus propiedades físicas son similares en muchos aspectos. Debido a que el carbono y el hidrógeno no difieren mucho en cuanto a electronegatividad (2.5 en el caso del carbono, 2.1 en el del hidrógeno), las moléculas de hidrocarburo son relativamente poco polares. En consecuencia, son casi totalmente insolubles en agua, pero se disuelven con facilidad en otros disolventes no polares. Además, sus puntos de fusión y de ebullición están determinados por las fuerzas de dispersión de London. Por esta razón los hidrocarburos tienden a ser menos volátiles al aumentar la masa molar. ∞ (Sección 11.2) Una consecuencia de esto es que los hidrocarburos de muy bajo peso molecular, como el  $C_2H_6$  (p. eb. =  $-89^\circ C$ ) son gases a temperatura ambiente; los de peso molecular moderado, como el  $C_6H_{14}$  (p. eb. =  $69^\circ C$ ), son líquidos; y los de peso molecular alto, como el docosano ( $C_{22}H_{46}$ ; p. f. =  $44^\circ C$ ), son sólidos.



Ejercicios con el CD-ROM  
Punto de ebullición  
(Boiling Point)

## 25.3 Alcanos

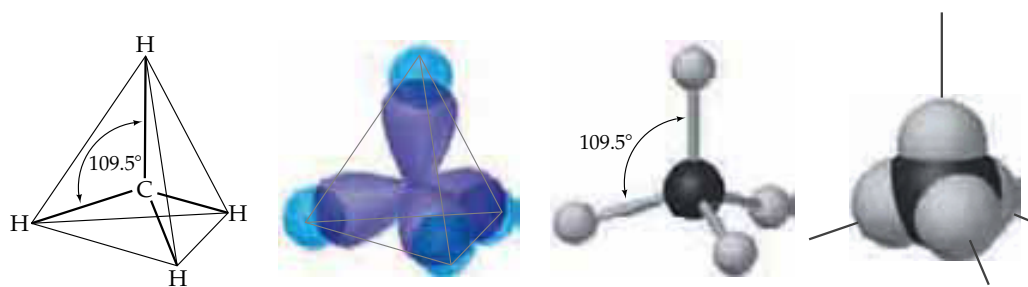
La tabla 25.1 ▼ contiene una lista de los alcanos más simples. Muchas de estas sustancias son conocidas porque tienen un uso muy extendido. El metano es un componente importante del gas natural y se usa para calefacción doméstica y en estufas de gas y calentadores de agua. El propano es el componente principal del gas embotellado que se usa en las zonas donde no se dispone de gas natural. El butano se utiliza en los encendedores desechables y en latas de combustible para estufas y linternas de gas para acampar. La gasolina contiene alcanos de 5 a 12 átomos de carbono por molécula.

Las fórmulas de alcanos que se muestran en la tabla 25.1 se han escrito en una notación que se conoce como *fórmula estructural condensada*. Esta notación indica de qué modo están enlazados los átomos unos con otros, pero no exige dibujar todos los enlaces. Por ejemplo, la estructura de Lewis y las fórmulas estructurales condensadas del butano ( $C_4H_{10}$ ) son



TABLA 25.1 Primeros miembros de la serie de alcanos de cadena lineal

Fórmula molecular	Fórmula estructural condensada	Nombre	Punto de ebullición ( $^\circ C$ )
$CH_4$	$CH_4$	Metano	-161
$C_2H_6$	$CH_3CH_3$	Etano	-89
$C_3H_8$	$CH_3CH_2CH_3$	Propano	-44
$C_4H_{10}$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butano	-0.5
$C_5H_{12}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentano	36
$C_6H_{14}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano	68
$C_7H_{16}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heptano	98
$C_8H_{18}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octano	125
$C_9H_{20}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Nonano	151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Decano	174



▲ **Figura 25.4** Representaciones de la disposición tridimensional de los enlaces en torno al carbono en el metano.

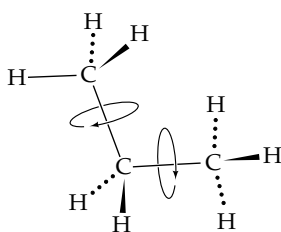


Utilizaremos frecuentemente ya sea estructuras de Lewis o fórmulas estructurales condensadas para representar compuestos orgánicos. Adviértase que cada átomo de carbono de un alcano tiene cuatro enlaces sencillos, en tanto que cada átomo de hidrógeno forma un enlace sencillo. Obsérvese además que cada compuesto sucesivo de la serie de la tabla 25.1 tiene una unidad  $\text{CH}_2$  adicional.

### Estructura de los alcanos

Las estructuras de Lewis y las fórmulas estructurales condensadas de los alcanos nada nos dicen acerca de la estructura tridimensional de estas sustancias. De acuerdo con el modelo RPENV, la geometría en torno a cada átomo de carbono de un alcano es tetraédrica; es decir, los cuatro grupos unidos a cada carbono están situados en los vértices de un tetraedro. ∞ (Sección 9.2) Las estructuras tridimensionales se representan como se hace con el metano en la figura 25.4 ▲. Se puede afirmar que en los enlaces participan orbitales del carbono con hibridación  $sp^3$ . ∞ (Sección 9.5)

La rotación en torno a un enlace sencillo carbono-carbono es relativamente fácil, y tiene lugar con gran rapidez a temperatura ambiente. A fin de visualizar esta rotación, imaginemos que sujetamos el grupo metilo superior izquierdo de la figura 25.5 ◀, que muestra la estructura del propano, y la hacemos girar con respecto al resto de la estructura. Debido a que el movimiento de este tipo es muy rápido en los alcanos, una molécula de alcano de cadena larga sufre constantemente movimientos que la obligan a cambiar de forma, de forma parecida a un trozo de cadena que se sacude.

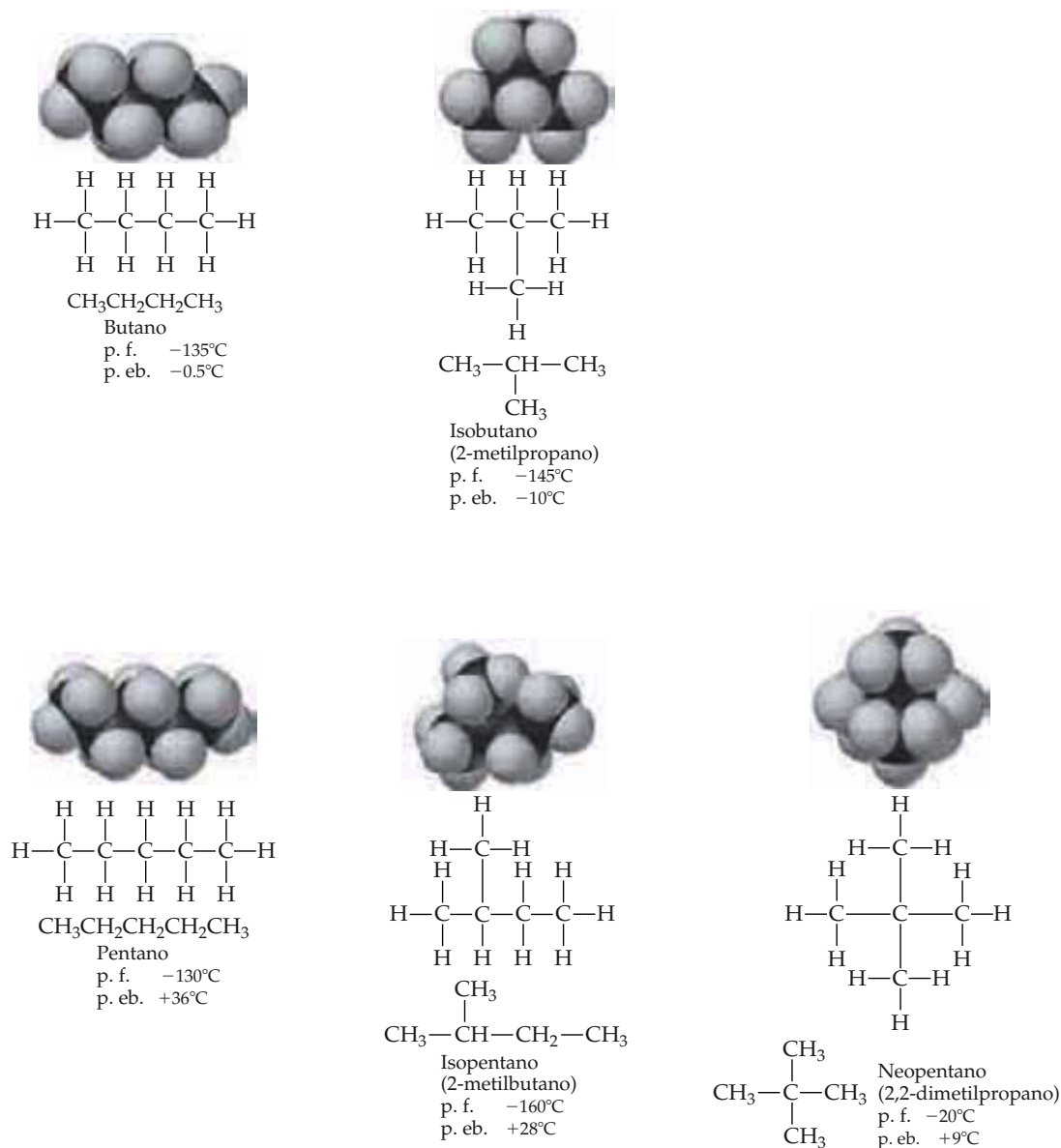


▲ **Figura 25.5** Modelos tridimensionales del propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), los cuales muestran las rotaciones en torno a los enlaces sencillos carbono-carbono.

### Isómeros estructurales

Los alcanos de la tabla 25.1 se describen como *hidrocarburos de cadena lineal* porque todos los átomos de carbono están unidos formando una cadena continua. Los alcanos con cuatro o más átomos de carbono también pueden formar *cadena ramificadas*, y se les llama entonces *hidrocarburos de cadena ramificada*. La figura 25.6 ► muestra las fórmulas condensadas y modelos de semiesferas de todas las estructuras posibles de alcanos con cuatro y cinco átomos de carbono. Hay dos formas de unir cuatro átomos de carbono para dar  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ : como cadena lineal (izquierda) o como cadena ramificada (derecha). En el caso de los alcanos con cinco átomos de carbono ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), las disposiciones posibles son tres.

Los compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente disposición de sus enlaces (y, por tanto, diferente estructura) se llaman **isómeros estructurales**. Los isómeros estructurales de un alcano en particular difieren poco unos de otros en cuanto a propiedades físicas. Adviértanse en la figura 25.6 los puntos de fusión y de ebullición de los isómeros de butano y pentano. El número de isómeros estructurales posibles aumenta rápidamente con el número de átomos de carbono del alcano. Hay 18 isómeros posibles de fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , por ejemplo, y 75 isómeros posibles de fórmula molecular  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ .



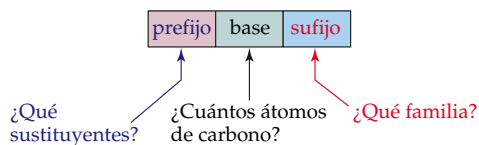
▲ **Figura 25.6** Estructuras posibles, nombres y puntos de fusión y de ebullición de los alcanos de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  y  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

## Nomenclatura de alcanos

Los primeros nombres que se asignan a los isómeros estructurales de la figura 25.6 son los llamados nombres comunes. El isómero en el que un grupo  $\text{CH}_3$  se ramifica de la cadena principal se identifica como el isómero *-iso* (por ejemplo, isobutano). Sin embargo, a medida que el número de isómeros crece se torna imposible hallar un prefijo idóneo para denotar cada isómero. La necesidad de contar con un medio sistemático para nombrar los compuestos orgánicos se reconoció muy pronto en la historia de la química orgánica. En 1892 una organización llamada Unión Internacional de Química se reunió en Ginebra, Suiza, con el propósito de formular reglas para nombrar sistemáticamente las sustancias orgánicas. Desde entonces la tarea de actualizar las reglas para nombrar los compuestos ha recaído en la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés). Los químicos de todo el

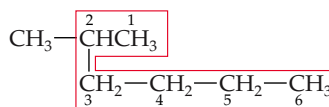
mundo, cualquiera que sea su nacionalidad o filiación política, se ajustan a un sistema común para asignar nombre a los compuestos.

Los nombres IUPAC de los isómeros de butano y pentano son los que se dan entre paréntesis abajo de cada compuesto de la figura 25.6. Estos nombres, al igual que los de otros compuestos orgánicos, comprenden tres partes:



Los pasos siguientes resumen los procedimientos que se siguen para llegar a los nombres de los alcanos, todos los cuales terminan con el sufijo *-ano*. Se emplea un método análogo para escribir los nombres de otros compuestos orgánicos.

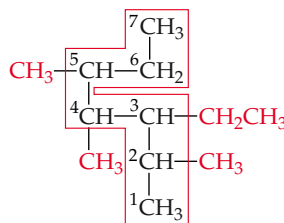
1. *Identifique la cadena continua más larga de átomos de carbono, y use el nombre de esta cadena (Tabla 25.1) como nombre base del compuesto.* La cadena más larga no siempre está escrita en línea recta, como se muestra en el ejemplo que sigue:



2-Metilhexano

Puesto que este compuesto tiene una cadena de seis átomos de C, se nombra como un hexano sustituido. Los grupos unidos a la cadena principal se conocen como *sustituyentes* porque ocupan el lugar de un átomo de H de la cadena principal.

2. *Numere los átomos de carbono de la cadena más larga, comenzando por el extremo de la cadena más próximo a un sustituyente.* En nuestro ejemplo numeramos los átomos de C a partir del extremo superior derecho porque de este modo el sustituyente CH<sub>3</sub> queda en el segundo átomo de C de la cadena; si se numerase a partir del extremo inferior derecho, el CH<sub>3</sub> estaría en el quinto átomo de C. La cadena se numera a partir del extremo que asigna el número más bajo a la posición del sustituyente.
3. *Indique el nombre y la ubicación de cada grupo sustituyente.* Un grupo sustituyente que se forma quitando un átomo de H a un alcano es un **grupo alquilo**. Los grupos alquilo se nombran sustituyendo la terminación *-ano* del nombre del alcano por *-ilo*. Por ejemplo, el grupo metilo (CH<sub>3</sub>) se deriva del metano (CH<sub>4</sub>). De forma análoga, el grupo etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) proviene del etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). La tabla 25.2 ◀ contiene una lista de varios grupos alquilo comunes. El nombre 2-metilhexano indica la presencia de un grupo metilo (CH<sub>3</sub>) en el segundo átomo de carbono de una cadena de hexano (de seis carbonos).
4. *Cuando haya dos o más sustituyentes, enumérellos en orden alfabético.* Cuando hay dos o más sustituyentes iguales, el número de sustituyentes de ese tipo se indica mediante un prefijo: *di-* (dos), *tri-* (tres), *tetra-* (cuatro), *penta-* (cinco), y así sucesivamente. Obsérvese cómo se nombra el ejemplo que sigue:



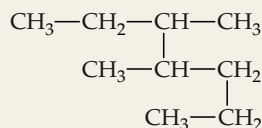
3-Etilo-2,4,5-trimetilheptano

**TABLA 25.2** Fórmulas estructurales condensadas y nombres comunes de varios grupos alquilo

Grupo	Nombre
CH <sub>3</sub> —	Metilo
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	Etilo
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	Propilo
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	Butilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC}— \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3—\text{C}— \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>t</i> -Butilo

**EJERCICIO TIPO 25.1**

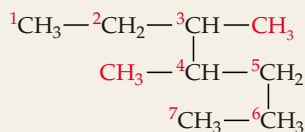
Escriba el nombre sistemático del alcano siguiente:

**Solución**

**Análisis:** Se da la fórmula estructural de un alcano y se pide escribir su nombre.

**Estrategia:** Puesto que el hidrocarburo es un alcano, su nombre termina en *-ano*. El nombre del hidrocarburo progenitor se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono, como se resume en la tabla 25.1. Las ramificaciones son grupos alquilo, que se nombran en función del número de átomos de carbono de la ramificación y se ubican contando los átomos de C a lo largo de la cadena continua más larga.

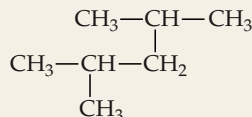
**Resolución:** La cadena continua más larga de átomos de C va del grupo CH<sub>3</sub> superior izquierdo al grupo CH<sub>3</sub> inferior izquierdo, y tiene una longitud de siete átomos de carbono:



El compuesto progenitor es, por tanto, heptano. Hay dos grupos CH<sub>3</sub> (metilo) que se ramifican de la cadena principal. Así pues, este compuesto es un dimetilheptano. Para especificar la ubicación de los dos grupos metilo se deben numerar los átomos de carbono desde el extremo que asigna el número más pequeño a los carbonos que tienen cadenas laterales. Esto significa que la numeración debe comenzar en el carbono superior izquierdo. Hay un grupo metilo en el carbono 3 y uno en el carbono 4. El compuesto es, por tanto, 3,4-dimetilheptano.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Nombre el alcano siguiente:



**Respuesta:** 2,4-dimetilpentano

**EJERCICIO TIPO 25.2**

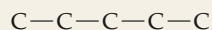
Escriba la fórmula estructural condensada del 3-etil-2-metilpentano.

**Solución**

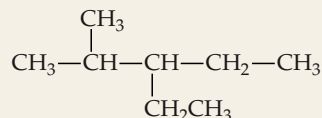
**Análisis:** Se da el nombre sistemático de un hidrocarburo y se pide escribir su fórmula estructural.

**Estrategia:** Puesto que el nombre del compuesto termina en *-ano*, se trata de un alcano, lo que significa que todos los enlaces carbono-carbono son enlaces sencillos. El hidrocarburo progenitor es pentano; esto indica 5 átomos de C (Tabla 25.1). Se especifican dos grupos alquilo: un grupo etilo (dos átomos de carbono, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) y un grupo metilo (un átomo de carbono, CH<sub>3</sub>). Contando de izquierda a derecha a lo largo de la cadena de cinco carbonos, el grupo etilo queda unido al tercer átomo de C, y el grupo metilo, al segundo átomo de C.

**Resolución:** El primer paso es escribir una serie de cinco átomos de C unidos por enlaces sencillos. Éstos representan el esqueleto de la cadena progenitora de pentano:



En seguida se coloca un grupo metilo en el segundo carbono, y un grupo etilo en el tercer átomo de carbono de la cadena. Después se agregan hidrógenos a todos los demás átomos de carbono para completar los cuatro enlaces de cada carbono y obtener así la estructura condensada siguiente:



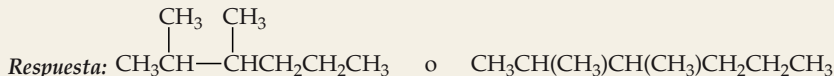
La fórmula se puede escribir de modo aún más conciso como



En esta fórmula se indican entre paréntesis los grupos alquilo que se ramifican.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Escriba la fórmula estructural condensada del 2,3-dimetilhexano.



## Cicloalcanos

Los alcanos forman no sólo cadenas ramificadas, sino además anillos o ciclos. Los alcanos con este tipo de estructura se llaman **cicloalcanos**. La figura 25.7 ► ilustra algunos cicloalcanos. Las estructuras de cicloalcanos se dibujan a veces como simples polígonos, en los que cada vértice del polígono representa un grupo  $\text{CH}_2$ . Este método de representación es similar al que se emplea en el caso de los anillos bencénicos. ∞ (Sección 8.6) Cuando se trata de estructuras aromáticas, cada vértice representa un grupo CH.



## La química en acción Gasolina

El petróleo crudo, o simplemente petróleo, es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, con cantidades menores de otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno o azufre. La enorme demanda de petróleo para satisfacer las necesidades mundiales de energía ha llevado a la explotación de pozos petroleros en lugares tan inhóspitos como el mar del Norte y la región septentrional de Alaska.

Habitualmente, la primera etapa de la *refinación*, o procesamiento, del petróleo consiste en separarlo en fracciones con base en el punto de ebullición. Las fracciones que ordinariamente se obtienen se muestran en la tabla 25.3 ▼. Debido a que la gasolina es la fracción de mayor importancia comercial, se emplean diversos procesos para aumentar al máximo el rendimiento de este producto.

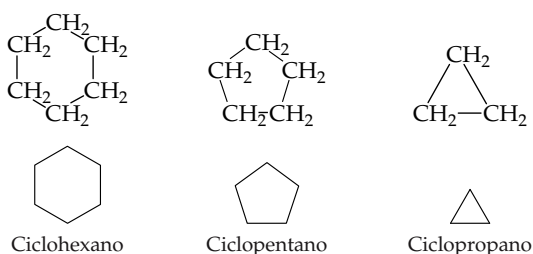
La *gasolina* es una mezcla de hidrocarburos volátiles que contiene cantidades variables de hidrocarburos aromáticos además de alcanos. En un motor de automóvil, el pistón comprime una mezcla de aire y gasolina, la cual se enciende por medio de una bujía. La combustión de la gasolina debe generar una expansión fuerte y uniforme del gas que fuerce el pistón hacia afuera e imparta fuerza al eje motor del vehículo. Si el gas se quema con excesiva rapidez, el pistón recibe un solo impacto violento en vez de un impulso fuerte y uniforme. El resultado es un sonido de “golpeteo” o “cascabeleo” y una reducción de la eficiencia con la que la energía producida por la combustión se convierte en trabajo.

El *índice de octano* de una gasolina es una medida de su resistencia al golpeteo o detonación. Las gasolinas con índices de octano altos arden de modo más uniforme y son, por tanto, combustibles más eficientes (Figura 25.8 ►). Los alcanos ramificados y los hidrocarburos aromáticos tienen índices de octano más altos que los alcanos de cadena lineal. El índice de octano de la gasolina se obtiene comparando sus características de detonación con las del “isooctano” (2,2,4-trimetilpentano) y del heptano. Al isooctano se asigna un índice de octano de 100, en tanto que al heptano le corresponde un valor de 0. La gasolina con las mismas características de detonación que una mezcla de 90% de isooctano y 10% de heptano se califica como de 90 octano.

La gasolina que se obtiene directamente de la destilación fraccionada del petróleo (llamada *gasolina de destilación directa*) contiene principalmente hidrocarburos de cadena lineal y tiene un índice de octano de alrededor de 50. En consecuencia, se somete a un proceso llamado *craqueo*, o pirólisis, que convierte los alcanos de cadena lineal en otros alcanos ramificados más deseables (Figura 25.9 ►). El craqueo también se utiliza para producir hidrocarburos aromáticos y para convertir parte de la fracción menos volátil de queroseno y combustóleo en compuestos de peso molecular menor, apropiados para usarse como combustible de automóvil. En el proceso de craqueo los hidrocarburos se mezclan con un catalizador y se calientan a una temperatura de 400°C a 500°C. Los catalizadores que se

TABLA 25.3 Fracciones de hidrocarburos del petróleo

Fracción	Límites de tamaño de las moléculas	Límites de punto de ebullición (°C)	Usos
Gas	De $\text{C}_1$ a $\text{C}_5$	De $-160$ a $30$	Combustible gaseoso, producción de $\text{H}_2$
Gasolina de destilación directa	De $\text{C}_5$ a $\text{C}_{12}$	De $30$ a $200$	Combustible para motores
Queroseno, combustóleo	De $\text{C}_{12}$ a $\text{C}_{18}$	De $180$ a $400$	Combustible Diesel, combustible para hornos, craqueo
Lubricantes	De $\text{C}_{16}$ en adelante	De $350$ en adelante	Lubricantes
Parafinas	De $\text{C}_{20}$ en adelante	Sólidos de bajo punto de fusión	Velas, fósforos
Asfalto	De $\text{C}_{36}$ en adelante	Residuos gomosos	Superficie de caminos



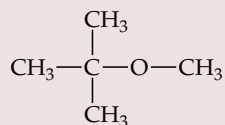
◀ **Figura 25.7** Fórmulas estructurales condensadas de tres cicloalcanos.

Los anillos de carbono con menos de cinco átomos de carbono experimentan tensión porque el ángulo de enlace C—C—C de los anillos más pequeños debe ser menor que el ángulo tetraédrico de 109.5°. La magnitud de la tensión aumenta a medida que los anillos son más pequeños. En el ciclopropano, cuya forma es la de un triángulo equilátero, el ángulo es de sólo 60°; esta molécula es, por consiguiente, mucho más reactiva que el propano, su análogo de cadena lineal.

En ciertos casos los cicloalcanos, en particular los compuestos de anillo pequeño, se comportan químicamente como hidrocarburos insaturados, fenómeno que analizaremos en breve. La fórmula general de los cicloalcanos,  $C_nH_{2n}$ , difiere de la fórmula general de los alcanos de cadena lineal:  $C_nH_{2n+2}$ .

utilizan son minerales de arcilla de origen natural o mezclas sintéticas de  $Al_2O_3 - SiO_2$ . Además de formar moléculas más idóneas para la gasolina, el craqueo da por resultado la formación de hidrocarburos de menor peso molecular, como el etileno y el propeno. Estas sustancias se utilizan en diversas reacciones para fabricar plásticos y otros productos químicos.

El índice de octano de la gasolina también se incrementa mediante la adición de ciertos compuestos llamados *agentes antidetonantes* o mejoradores del octano. Hasta mediados de la década de 1970, el principal agente antidetonante era el tetraetilplomo ( $C_2H_5$ )<sub>4</sub>Pb. Sin embargo, este compuesto ya no se utiliza debido al peligro que el plomo representa para el medio ambiente y porque envenena los convertidores catalíticos. ∞ (“La química en acción”, Sección 14.7) Actualmente se utilizan como agentes antidetonantes, por lo general, compuestos aromáticos como el tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) e hidrocarburos oxigenados como el etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) y el éter *t*-butilmetílico (MTBE, por sus siglas en inglés), cuya fórmula es la siguiente:



◀ **Figura 25.8** El índice de octano de la gasolina mide su resistencia a la detonación cuando se quema en un motor. El índice de octano de esta gasolina es de 89, como se muestra en el frente de la bomba.

Sin embargo, es posible que pronto se prohíba el uso del MTBE, pues esta sustancia alcanza las reservas de agua potable cuando se derrama o cuando escapa de tanques de almacenamiento con fugas, e imparte al agua un olor y un sabor desagradables, y quizá produzca efectos nocivos para la salud.



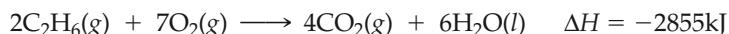
▲ **Figura 25.9** El petróleo se separa en fracciones por destilación y se somete a craqueo catalítico en una refinería, como se muestra aquí.



## Reacciones de los alcanos

Debido a que contienen sólo enlaces C—C y C—H, casi todos los alcanos son relativamente poco reactivos. A temperatura ambiente, por ejemplo, no reaccionan ni con ácidos, ni con bases ni con agentes oxidantes fuertes, y ni siquiera los ataca el ácido nítrico hirviendo. Su escasa reactividad química se debe principalmente a la fuerza y carencia de polaridad de los enlaces C—C y C—H.

Sin embargo, los alcanos no son totalmente inertes. Una de sus reacciones de mayor importancia comercial es la *combustión* en el aire, en la que se basa su uso como combustibles. ∞ (Sección 3.2) Por ejemplo, la combustión completa del etano se lleva a cabo como sigue:



En las secciones siguientes veremos que es posible modificar los hidrocarburos a fin de impartirles más reactividad introduciendo insaturación en el armazón de carbono-carbono e incorporando otros grupos reactivos al esqueleto de hidrocarburo.

## 25.4 Hidrocarburos insaturados

La presencia de uno o más enlaces múltiples altera significativamente la estructura y la reactividad de los hidrocarburos insaturados en comparación con las de los alcanos.

### Alquenos

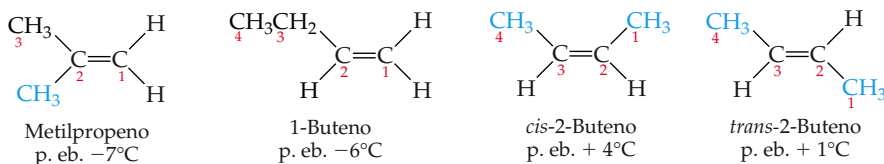
Los alquenos son hidrocarburos insaturados que contienen un enlace C=C. El alqueno más simple es el CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, llamado eteno (IUPAC) o etileno. El etileno es una hormona vegetal que desempeña importantes funciones en la germinación de las semillas y en la maduración de los frutos. El siguiente miembro de la serie es el CH<sub>3</sub>—CH=CH<sub>2</sub>, llamado propeno o propileno. En el caso de los alquenos con cuatro o más átomos de carbono, existen varios isómeros de cada fórmula molecular. Por ejemplo, hay cuatro isómeros del C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, como se muestra en la figura 25.10 ▼. Obsérvense tanto sus estructuras como sus nombres.

Los nombres de los alquenos se basan en la cadena continua más larga de carbono que contiene el doble enlace. El nombre que se da a la cadena se obtiene del nombre del alcano correspondiente (Tabla 25.1) cambiando la terminación *-ano* por *-eno*. El compuesto de la izquierda de la figura 25.10, por ejemplo, tiene un doble enlace como parte de una cadena de tres átomos de carbono; por tanto, el alqueno progenitor es propeno.

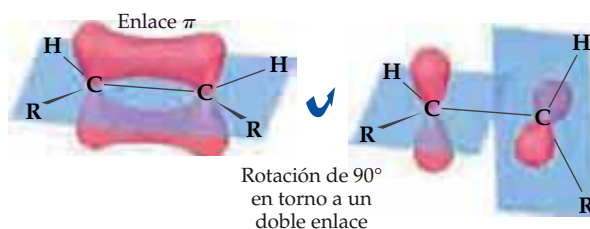
La ubicación del doble enlace a lo largo de una cadena de alqueno se indica mediante un prefijo numérico que designa el número del átomo de carbono que es parte del doble enlace y está más próximo a un extremo de la cadena. La cadena se numera siempre a partir del extremo que nos lleva más pronto al doble enlace y que,



**Ejercicios con el CD-ROM**  
*cis*-2-Buteno, *trans*-2-buteno,  
 isómeros *cis* y *trans* del 2-buteno  
 (*cis*-2-Butene, *trans*-2-butene, *cis*  
 and *trans* isomers of 2-butene)



▲ **Figura 25.10** Estructuras, nombres y puntos de ebullición de los alquenos de fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.



◀ **Figura 25.11** Ilustración esquemática de la rotación en torno a un doble enlace carbono-carbono de un alqueno. El traslape de los orbitales  $p$  que forman el enlace  $\pi$  se pierde al ocurrir la rotación. Es por esto que la rotación en torno a dobles enlaces carbono-carbono no ocurre con facilidad.

por tanto, da el prefijo numérico más pequeño. En el propeno la única ubicación posible del doble enlace es entre el primero y el segundo carbono; por consiguiente, es innecesario un prefijo que indique su ubicación. En el caso del buteno (Figura 25.10) hay dos posiciones posibles del doble enlace: ya sea después del primer carbono (1-buteno) o después del segundo carbono (2-buteno).

Si una sustancia contiene dos o más dobles enlaces, cada uno se ubica mediante un prefijo numérico. La terminación del nombre se altera para identificar el número de dobles enlaces: dieno (dos), trieno (tres), y así sucesivamente. Por ejemplo, el  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  es el 1,4-pentadieno.

Los dos isómeros del lado derecho de la figura 25.10 difieren en la ubicación relativa de sus grupos metilo terminales. Estos dos compuestos son **isómeros geométricos**, esto es, compuestos que tienen la misma fórmula molecular y los mismos grupos enlazados unos con otros, pero que difieren en la disposición espacial de estos grupos. ∞ (Sección 24.4) En el isómero *cis* los dos grupos metilo están del mismo lado del doble enlace, en tanto que en el isómero *trans* se hallan en lados opuestos. Los isómeros geométricos poseen propiedades físicas distintas y suelen diferir en grado significativo en su comportamiento químico.

El origen de la isomería geométrica en los alcanos radica en que, a diferencia del enlace  $\text{C}-\text{C}$ , el enlace  $\text{C}=\text{C}$  presenta resistencia a la torsión. Recuérdese que el doble enlace entre dos átomos de carbono se compone de un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . ∞ (Sección 9.6) La figura 25.11 ▲ muestra un alqueno *cis*. El eje del enlace carbono-carbono y los enlaces con los átomos de hidrógeno y con los grupos alquilo (designados como R) están todos en un plano. Los orbitales  $p$  que se traslapan lateralmente para formar el enlace  $\pi$  son perpendiculares al plano molecular. Como se ve en la figura 25.11, la rotación en torno al doble enlace carbono-carbono exige la ruptura del enlace  $\pi$ , un proceso que requiere mucha energía (alrededor de 250 kJ/mol). Si bien la rotación en torno a un doble enlace no ocurre con facilidad, es no obstante un proceso clave en la química del sentido de la vista. ∞ (“Química y vida”, Sección 9.6)

### EJERCICIO TIPO 25.3

Dibuje todos los isómeros del penteno ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ). (Considere únicamente los que tienen una cadena de hidrocarburo no ramificada.)

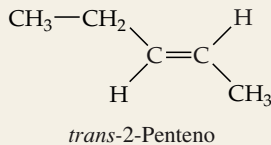
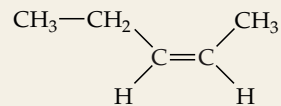
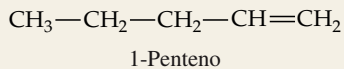
#### Solución

**Análisis:** Se pide dibujar todos los isómeros (estructurales y geométricos) de un alqueno con una cadena de cinco átomos de carbono.

**Estrategia:** Puesto que el compuesto se llama penteno y no pentadieno o pentatrieno, sabemos que la cadena de cinco carbonos contiene un solo doble enlace carbono-carbono. Por tanto, podemos comenzar colocando el doble enlace en diversos puntos a lo largo de la cadena, recordando que ésta se puede numerar a partir de uno u otro extremo. Después de identificar las distintas ubicaciones del doble enlace, podremos considerar si la molécula es capaz de tener isómeros *cis* y *trans*.

**Resolución:** Puede haber un doble enlace después del primer carbono (1-penteno) o del segundo carbono (2-penteno). Éstas son las únicas posibilidades porque la cadena se puede numerar a partir de cualquiera de sus extremos. (Por tanto, lo que erróneamente podríamos llamar 4-penteno es en realidad 1-penteno, como se ve si se numera la cadena de carbono a partir del otro extremo.)

Debido a que el primer átomo de C del 1-penteno está enlazado a dos átomos de H, no hay isómeros *cis-trans*. En cambio, el 2-penteno sí tiene isómeros *cis* y *trans*. Por tanto, los tres isómeros del penteno son



(Convénzase por su cuenta de que el *cis*- o el *trans*-3-penteno es idéntico al *cis*- o el *trans*-2-penteno, respectivamente.)

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

¿Cuántos isómeros de cadena lineal tiene el hexeno (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)?

**Respuesta:** 5 (1-hexeno, *cis*-2-hexeno, *trans*-2-hexeno, *cis*-3-hexeno, *trans*-3-hexeno)

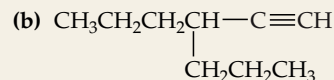
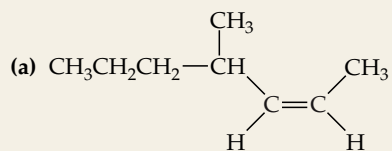
## Alquinos

Los alquinos son hidrocarburos insaturados que contienen uno o más enlaces C≡C. El alquino más simple es el acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), una molécula muy reactiva. Cuando se quema acetileno en corriente de oxígeno en un soplete oxiacetilénico, la llama alcanza alrededor de 3200 K. El soplete oxiacetilénico se usa extensamente en soldadura, que requiere temperaturas altas. En general, los alquinos son moléculas muy reactivas. Debido a su mayor reactividad, no se encuentran distribuidos tan extensamente en la naturaleza como los alquenos; sin embargo, los alquinos son importantes intermediarios en muchos procesos industriales.

Los alquinos se nombran identificando la cadena continua más larga de la molécula que contiene el triple enlace, y modificando la terminación del nombre que se indica en la tabla 25-1 de *-ano* a *-ino*, como se explica en el EJERCICIO TIPO 25.4.

### EJERCICIO TIPO 25.4

Nombre los compuestos siguientes:



### Solución

**Análisis:** Se dan las fórmulas estructurales de dos compuestos, el primero de ellos un alqueno y el segundo un alquino, y se pide nombrar los compuestos.

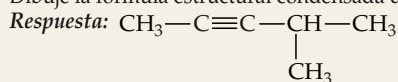
**Estrategia:** En ambos casos el nombre se basa en el número de átomos de carbono de la cadena continua de carbono más larga que contiene el enlace múltiple. En el caso del alqueno, se debe tener cuidado de indicar si es posible una isomería *cis-trans* y, de ser así, cuál es el isómero que se da.

**Resolución:** (a) La cadena continua de carbono más larga que contiene el doble enlace tiene una longitud de siete carbonos. El compuesto progenitor es por tanto hepteno. Debido a que el doble enlace comienza en el carbono 2 (numerando a partir del extremo más próximo al doble enlace), el nombre de la cadena progenitora de hidrocarburo es 2-hepteno. Hay un grupo metilo en el átomo de carbono 4. Por tanto, el compuesto es el 4-metil-2-hepteno. La configuración geométrica en el doble enlace es *cis* (esto es, los grupos alquilo están ligados al doble enlace por el mismo lado). Por tanto, el nombre completo es 4-metil-*cis*-2-hepteno.

(b) La cadena continua de carbono más larga que contiene el triple enlace es de seis átomos, de modo que este compuesto es un derivado del hexino. El triple enlace está después del primer carbono (numerando a partir de la derecha), y es, por tanto, un derivado del 1-hexino. La ramificación de la cadena de hexino contiene tres átomos de carbono; es, por consiguiente, un grupo propilo. En vista de que este grupo se localiza en el tercer átomo de carbono de la cadena de hexino, la molécula es 3-propil-1-hexino.

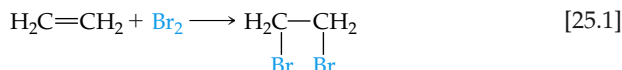
### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Dibuje la fórmula estructural condensada del 4-metil-2-pentino.



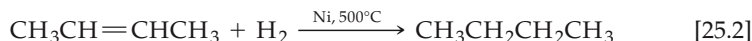
## Reacciones de adición de alquenos y alquinos

La presencia de dobles o triples enlaces carbono-carbono en los hidrocarburos aumenta notablemente su reactividad química. Las reacciones más características de los alquenos y alquinos son las **reacciones de adición**, en las que se adiciona un reactivo a los dos átomos que forman el enlace múltiple. Un ejemplo sencillo es la adición de un halógeno, como el  $\text{Br}_2$ , a etileno:



El par de electrones que forman el enlace  $\pi$  del etileno se desacopla y se usa para formar dos nuevos enlaces con los dos átomos de bromo. El enlace  $\sigma$  entre los átomos de carbono se conserva.

La adición de  $\text{H}_2$  a un alqueno convierte a éste en un alcano:



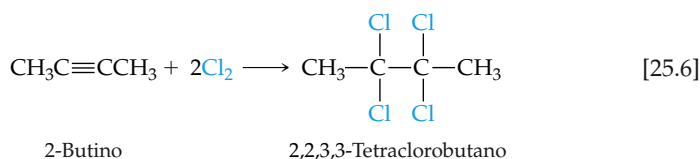
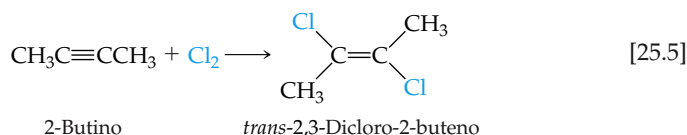
La reacción entre un alqueno y  $\text{H}_2$ , conocida como *hidrogenación*, no se lleva a cabo con facilidad en condiciones ordinarias de temperatura y presión. Una razón de la falta de reactividad del  $\text{H}_2$  hacia los alquenos es la gran entalpía de enlace del  $\text{H}_2$ . Para favorecer la reacción es necesario emplear un catalizador que ayude a romper el enlace  $\text{H}-\text{H}$ . Los catalizadores que más se utilizan son metales finamente divididos sobre los cuales se adsorbe el  $\text{H}_2$ .  $\infty$  (Sección 14.7)

Los halogenuros de hidrógeno y el agua también se adicionan al doble enlace de los alquenos, como se ilustra mediante estas reacciones del etileno:



La adición de agua es catalizada por un ácido fuerte, como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Las reacciones de adición de los alquinos se asemejan a las de los alquenos, como se muestra en los ejemplos que siguen:



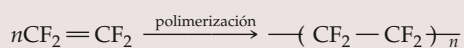
Ejercicios con el CD-ROM  
Reacciones de adición de alquenos  
(Addition Reactions of Alkenes)



## La química en acción Descubrimiento accidental del Teflón<sup>MR</sup>

Un *polímero* es un material de alto peso molecular que se forma cuando ciertas moléculas sencillas, llamadas monómeros, se unen para formar cadenas largas. ∞ (Sección 12.2) Los polímeros pueden ser de origen natural o sintético. Más adelante en este capítulo veremos varios polímeros naturales, como las proteínas y el almidón. En la Sección 12.2 estudiamos varios polímeros sintéticos, como el polietileno y el nylon. Otro polímero sintético es el Teflón<sup>MR</sup>, que fue descubierto de manera prácticamente accidental.

En 1938 un científico de la Du Pont, llamado Roy J. Plunkett, hizo una observación bastante curiosa: un tanque de *tetrafluoroetileno* ( $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ) que se suponía estaba lleno, parecía no contener gas alguno. En vez de desechar el tanque, Plunkett decidió cortar el tanque para abrirlo, y encontró que el interior del tanque estaba recubierto de una sustancia blanca cerosa que era sorprendentemente poco reactiva incluso ante los reactivos más corrosivos. El compuesto se había formado por la *polimerización por adición* (Sección 12.2) del tetrafluoroetileno:



Se descubrió entonces que las propiedades del Teflón<sup>MR</sup> eran ideales para una aplicación inmediata e importante en la creación de la primera bomba atómica. El hexafluoruro de uranio ( $\text{UF}_6$ ), que se utilizaba para separar el  $^{235}\text{U}$  fisionable por difusión gaseosa (véase el recuadro de “La química en acción” de la Sección 10.8), es un material sumamente corrosivo. El Teflón<sup>MR</sup> se usó como material para juntas en las instalaciones industriales de difusión gaseosa. Hoy en día se utiliza en aplicaciones muy diversas, desde utensilios de cocina no adherentes hasta en trajes espaciales.

El deseo de Plunkett de saber más acerca de algo que no parecía estar funcionando bien es un estupendo ejemplo de cómo la curiosidad científica natural puede dar lugar a descubrimientos extraordinarios. Si desea leer más acerca de esta clase de descubrimientos accidentales, le recomendamos leer la obra *Serendipity: Accidental Discoveries in Science*, de Royston M. Roberts (John Wiley and Sons, 1989).

### EJERCICIO TIPO 25.5

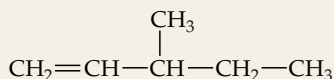
Escriba la fórmula estructural del producto de la hidrogenación de 3-metil-1-penteno.

#### Solución

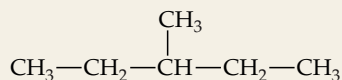
**Análisis:** Se pide predecir el compuesto que se forma cuando un alqueno en particular sufre hidrogenación (reacción con  $\text{H}_2$ ).

**Estrategia:** Para establecer la fórmula estructural del producto de la reacción primero debemos escribir la fórmula estructural o estructura de Lewis del reactivo. En la hidrogenación del alqueno, el  $\text{H}_2$  se adiciona al doble enlace y produce un alcano. (Es decir, cada átomo de carbono del doble enlace forma un enlace con un átomo de H y el doble enlace se transforma en enlace sencillo.)

**Resolución:** El nombre del compuesto inicial indica que se tiene una cadena de cinco átomos de carbono con un doble enlace en un extremo (posición 1) y un grupo metilo en el tercer carbono a partir de ese extremo (posición 3):



La hidrogenación (la adición de dos átomos de H a los carbonos del doble enlace) produce el alcano siguiente:



**Comentario:** La cadena más larga del producto tiene cinco átomos de carbono; su nombre es, por tanto,

3-metilpentano

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

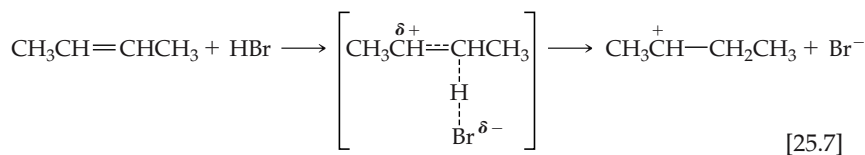
El producto de la adición de HCl a cierto alqueno es 2-cloropropano. ¿Cuál es el alqueno?

**Respuesta:** propeno

## Mecanismo de las reacciones de adición

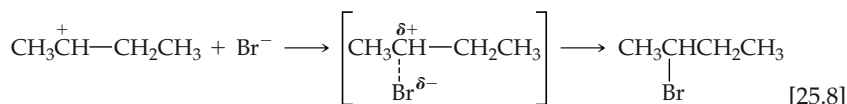
A medida que nuestro conocimiento de la química se ha acrecentado, los químicos han conseguido avanzar de la simple catalogación de las reacciones conocidas a la explicación de *cómo* se llevan a cabo. Una explicación de cómo se efectúa una reacción es un *mecanismo*. ∞ (Sección 14.6)

En la ecuación 25.3 consideramos la reacción de adición entre HBr y un alqueno. Se piensa que esta reacción se lleva a cabo en dos pasos. En el primero, que es determinante de la velocidad [∞ (Sección 14.6)], la molécula de HBr ataca el doble enlace rico en electrones y transfiere un protón a uno de los dos carbonos del alqueno. En la reacción del 2-buteno con HBr, por ejemplo, el primer paso se lleva a cabo como sigue:



El par de electrones que constituían el enlace  $\pi$  entre los átomos de carbono del alcano se usa para formar el nuevo enlace C—H.

El segundo paso, en el que se adiciona el  $\text{Br}^-$  al carbono con carga positiva, es más rápido:



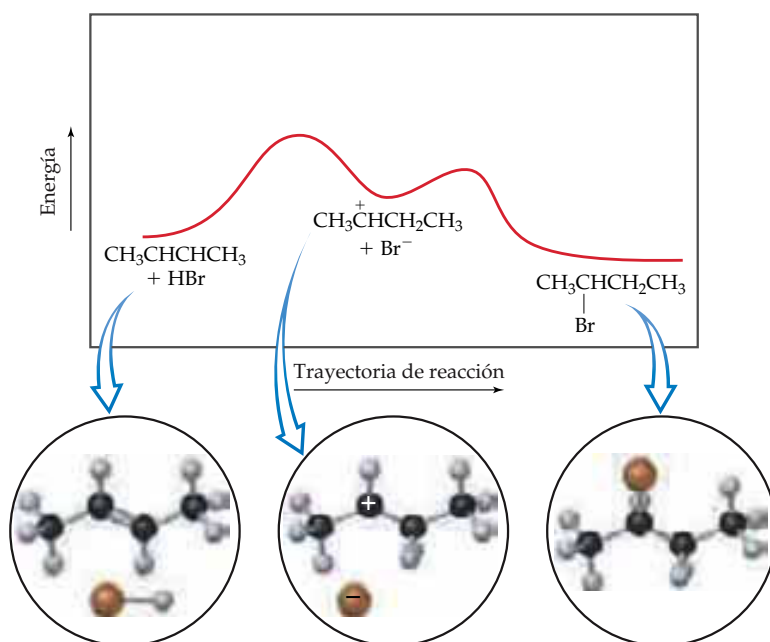
En esta reacción el ion bromuro ( $\text{Br}^-$ ) dona un par de electrones al carbono y forma el nuevo enlace C — Br.

Puesto que en el primer paso, determinante de la velocidad de la reacción, interviene tanto el alqueno como el ácido, la ecuación de velocidad de la reacción es de segundo orden (de primer orden con respecto al alqueno y al HBr):

$$\text{Velocidad} = - \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3]}{\Delta t} = k[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3][\text{HBr}] \quad [25.9]$$

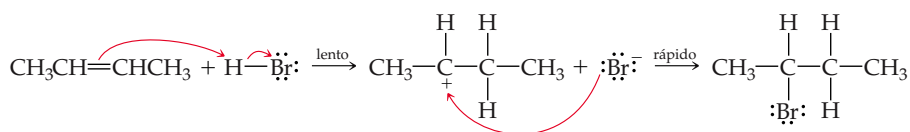
En la figura 25.12 ▼ se muestra el perfil de energía de la reacción. El primer máximo de energía representa el estado de transición del primer paso de la reacción. El segundo máximo representa el estado de transición del segundo paso. Adviértase que hay un mínimo de energía entre el primer paso de la reacción y el segundo. Este mínimo de energía corresponde a las energías de las especies intermedias:  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  y  $\text{Br}^-$ .

Para mostrar el movimiento de los electrones en reacciones como éstas, los químicos suelen emplear flechas curvas, que apuntan en el sentido del flujo de electrones (de una carga negativa hacia una carga positiva.) En el caso de la adición de HBr



◀ **Figura 25.12** Perfil de energía de la adición de HBr a 2-buteno,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ .

a 2-buteno, los desplazamientos de las posiciones de los electrones se muestran como sigue:

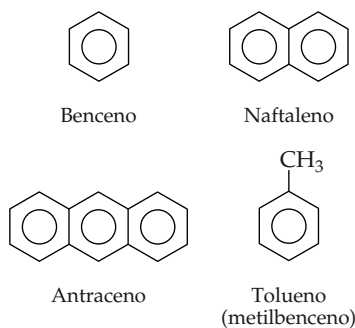


### Hidrocarburos aromáticos

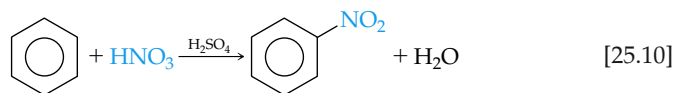
Los hidrocarburos aromáticos pertenecen a una clase grande e importante de hidrocarburos. El miembro más simple de la serie es el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), cuya estructura se muestra en la figura 25.3. La estructura plana y sumamente simétrica del benceno, con sus ángulos de enlace de  $120^\circ$ , sugiere un alto grado de insaturación. Cabría esperar, por tanto, que el benceno se pareciese a los hidrocarburos insaturados y que fuese muy reactivo. Sin embargo, el comportamiento químico del benceno es diferente al de los alquenos o alquinos. El benceno y los demás hidrocarburos aromáticos son mucho más estables que los alquenos y los alquinos porque los electrones  $\pi$  están deslocalizados en los orbitales  $\pi$ .  $\infty$  (Sección 9.6)

A cada sistema anular aromático se le ha dado un nombre común, como se muestra en la figura 25.13. Los anillos aromáticos se representan mediante hexágonos con un círculo inscrito en ellos para denotar el carácter aromático. Cada vértice representa un átomo de carbono. Cada carbono está unido a otros tres átomos —ya sea tres carbonos o dos carbonos y un hidrógeno. Los átomos de hidrógeno no se muestran.

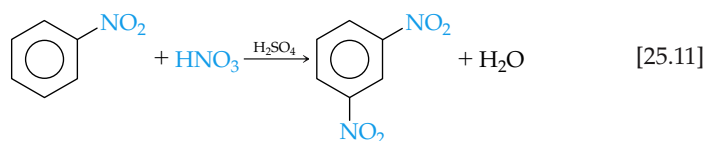
Aunque los hidrocarburos aromáticos son insaturados, no sufren reacciones de adición con facilidad. Debido a la deslocalización de sus enlaces  $\pi$ , los hidrocarburos aromáticos se comportan de modo muy diferente a los alquenos y alquinos. Por ejemplo, ni el  $\text{Cl}_2$  ni el  $\text{Br}_2$  se adicionan a los dobles enlaces del benceno en condiciones ordinarias. En cambio, los hidrocarburos aromáticos sufren **reacciones de sustitución** con relativa facilidad. En una reacción de sustitución se extrae un átomo de una molécula y se reemplaza (sustituye) por otro átomo o grupo de átomos. Cuando se calienta benceno en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, por ejemplo, se sustituye un hidrógeno por el grupo nitró,  $\text{NO}_2$ :



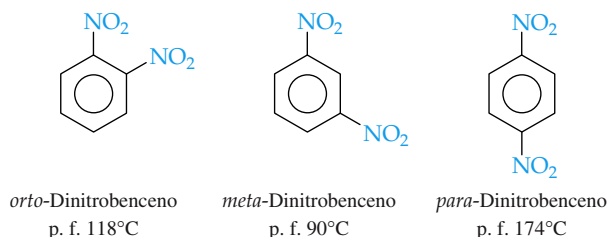
▲ **Figura 25.13** Estructuras y nombres de varios compuestos aromáticos.



Un tratamiento más vigoroso da por resultado la sustitución de otro hidrógeno de la molécula por un segundo grupo nitró:



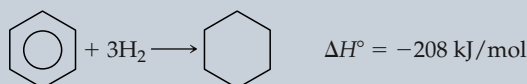
Existen tres isómeros posibles de benceno con dos grupos nitró unidos a él. Estos tres isómeros se llaman *orto*-, *meta*- y *para*-dinitrobenceno:



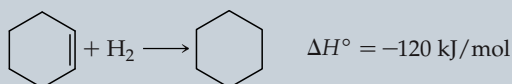


### Una perspectiva más detallada Estabilización aromática

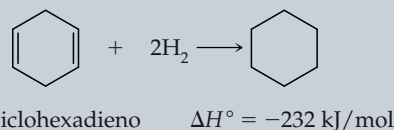
Podemos estimar la estabilización de los electrones  $\pi$  en el benceno comparando la energía necesaria para adicionar hidrógeno al benceno y convertirlo en un compuesto saturado con la energía que se requiere para hidrogenar ciertos alquenos. La hidrogenación del benceno para formar ciclohexano se puede representar como



El cambio de entalpía en esta reacción es de  $-208 \text{ kJ/mol}$ . El calor de hidrogenación del alqueno cíclico ciclohexeno es de  $-120 \text{ kJ/mol}$ :



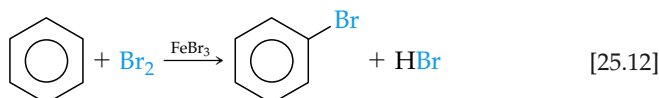
De modo análogo, el calor que se libera al hidrogenar 1,4-ciclohexadieno es de  $-232 \text{ kJ/mol}$ :



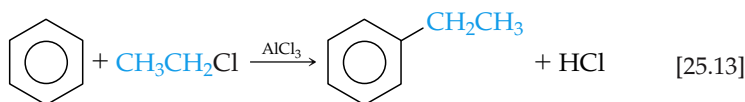
Sobre la base de estas dos reacciones, parece ser que el calor de hidrogenación es de aproximadamente  $116 \text{ kJ/mol}$  por cada doble enlace. El benceno tiene el equivalente de tres dobles enlaces. Cabría esperar, por consiguiente, que el calor de hidrogenación del benceno fuese de aproximadamente tres veces  $-116$ , esto es,  $-348 \text{ kJ/mol}$ , si el benceno se comportase como si fuera "ciclohexatrieno"; es decir, si se comportase como si tuviera tres dobles enlaces aislados en un anillo. En cambio, el calor que se libera es inferior en  $140 \text{ kJ/mol}$  a este valor, lo cual indica que el benceno es más estable de lo que se esperaría de tres dobles enlaces. La diferencia de  $140 \text{ kJ/mol}$  entre el calor de hidrogenación "esperado",  $-348 \text{ kJ/mol}$ , y el calor de hidrogenación que se observa,  $-208 \text{ kJ/mol}$ , se debe a la estabilización de los electrones  $\pi$  por deslocalización en los orbitales  $\pi$  que se extienden en torno al anillo de este compuesto aromático.

En la reacción de ácido nítrico con nitrobenzono se forma principalmente el isómero *meta*.

La bromación de benceno, que se lleva a cabo con  $\text{FeBr}_3$  como catalizador, es otra reacción de sustitución:



En una reacción similar, llamada *reacción de Friedel-Crafts*, se introducen, por sustitución, grupos alquilo en un anillo aromático mediante la reacción de un halogenuro de alquilo en presencia de  $\text{AlCl}_3$  como catalizador:



## 25.5 Grupos funcionales: alcoholes y éteres

La reactividad de los compuestos orgánicos se puede atribuir a átomos o grupos de átomos específicos dentro de las moléculas. Un sitio de reactividad de una molécula orgánica recibe el nombre de *grupo funcional* porque gobierna el comportamiento o el funcionamiento de la molécula.  $\infty$  (Sección 25.1) Como hemos visto, la presencia de dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  o triples enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  en un hidrocarburo intensifica notablemente su reactividad. Además, cada uno de estos grupos funcionales sufre reacciones características. Cada clase definida de grupo funcional suele sufrir los mismos tipos de reacciones en todas las moléculas, cualquiera que sea el tamaño y la complejidad de la molécula. En consecuencia, la química de una molécula orgánica está determinada en gran medida por los grupos funcionales que contiene.

La tabla 25.4  $\blacktriangleright$  muestra los grupos funcionales más comunes, junto con ejemplos de cada uno. Adviértase que, además de los dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y los triples enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$ , hay muchos grupos funcionales que contienen otros elementos además de C e H. Muchos de los grupos funcionales contienen no metales como O y N.

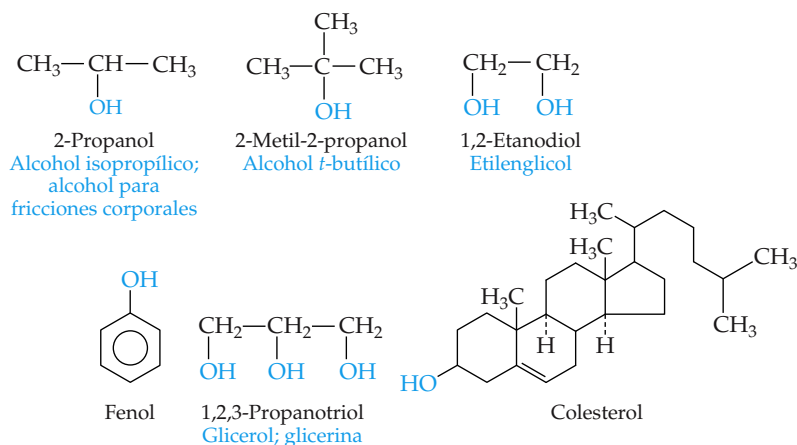
Podemos pensar que las moléculas orgánicas están compuestas de grupos funcionales unidos a uno o más grupos alquilo. Estos grupos alquilo, constituidos por



**TABLA 25.4 Grupos funcionales comunes en los compuestos orgánicos**

Grupo funcional	Tipo de compuesto	Sufijo o prefijo	Ejemplo	Nombre sistemático (nombre común)
	Alqueno	-eno		Eteno (Etileno)
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Alquino	-ino	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Etino (Acetileno)
	Alcohol	-ol		Metanol (Alcohol metílico)
	Éter	éter		Éter dimetílico
 (X = halógeno)	Haloalcano	halo-		Clorometano (Cloruro de metilo)
	Amina	-amina		Etilamina
	Aldehído	-al		Etanal (Acetaldehído)
	Cetona	-ona		Propanona (Acetona)
	Ácido carboxílico	ácido -ico		Ácido etanoico (Ácido acético)
	Éster	-ato		Etanoato de metilo (Acetato de metilo)
	Amida	-amida		Etanamida (Acetamida)

enlaces sencillos C—C y C—H, son las partes menos reactivas de las moléculas orgánicas. Al describir los rasgos generales de los compuestos orgánicos, los químicos suelen emplear el símbolo R para representar cualquier grupo alquilo: metilo, etilo, propilo, etcétera. Los alcanos, por ejemplo, que no contienen grupos funcionales, se



◀ **Figura 25.14** Fórmulas estructurales de varios alcoholes importantes. Sus nombres comunes se muestran en azul.

representan como R—H. Los alcoholes, que contienen el grupo funcional O—H, o alcohol, se representan como R—OH. Si hay dos o más grupos alquilo diferentes en una molécula, se les designa como R, R', R'', y así sucesivamente. En esta sección examinaremos la estructura y las propiedades químicas de dos grupos funcionales: los alcoholes y los éteres. En la Sección 25.6 estudiaremos algunos otros grupos funcionales que contienen enlaces C=O.

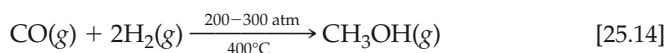
### Alcoholes (R—OH)

Los **alcoholes** son derivados de hidrocarburos en los que uno o más hidrógenos de un hidrocarburo progenitor han sido reemplazados por un grupo funcional *hidroxilo* o *alcohol*: OH. La figura 25.14 ▲ muestra las fórmulas estructurales y nombres de varios alcoholes. Adviértase que el nombre de un alcohol termina en *-ol*. Los alcoholes simples se nombran agregando la letra *l* al final del nombre del alcano correspondiente; por ejemplo, etano se convierte en etanol. Si es necesario, se designa la ubicación del grupo OH mediante un prefijo numérico apropiado que indica el número del átomo de carbono que tiene el grupo OH, como se muestra en los ejemplos de la figura 25.14.

El enlace O—H es polar; por tanto, los alcoholes son mucho más solubles que los hidrocarburos en disolventes polares como el agua. El grupo funcional OH participa además en la formación de puentes de hidrógeno. En consecuencia, los alcoholes tienen puntos de ebullición mucho más altos que los alcanos progenitores correspondientes.

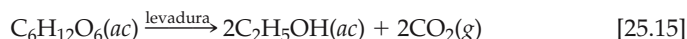
La figura 25.15 ► muestra varios productos comerciales conocidos que se componen en su totalidad o en parte de un alcohol orgánico. Consideremos cómo se forman y se utilizan algunos de los alcoholes más importantes.

El alcohol más sencillo, el metanol (alcohol metílico), tiene muchos usos industriales importantes y se produce en gran escala. Se calientan juntos monóxido de carbono e hidrógeno a presión en presencia de un óxido metálico como catalizador:



Debido a que el metanol tiene un índice de octano muy alto como combustible para automóvil, se usa como aditivo para gasolina y también como combustible.

El etanol (alcohol etílico, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) es un producto de la fermentación de carbohidratos como el azúcar y el almidón. En ausencia de aire, las células de levadura convierten los carbohidratos en una mezcla de etanol y CO<sub>2</sub>, como se muestra en la ecuación 25.15. De este proceso, la levadura obtiene la energía necesaria para su crecimiento:



▲ **Figura 25.15** Algunos productos comerciales compuestos total o principalmente de alcoholes.

Esta reacción se lleva a cabo en condiciones cuidadosamente controladas para producir cerveza, vino y otras bebidas cuyo ingrediente activo es etanol.

Se conocen muchos alcoholes polihidroxilados (los que contienen más de un grupo OH). El más simple de ellos es el 1,2-etanodiol (etilenglicol, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). Esta sustancia es el ingrediente principal del anticongelante para automóvil. Otro alcohol polihidroxilado común es el 1,2,3-propanotriol (glicerina, HOCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH).

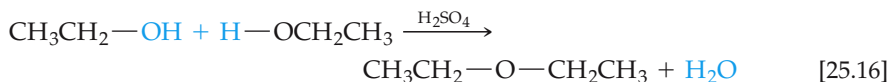
Es un líquido viscoso que se disuelve con facilidad en agua y que se usa extensamente como suavizante de la piel en preparados cosméticos. También se utiliza en alimentos y caramelos para mantenerlos húmedos.

El fenol es el compuesto más simple con un grupo OH unido a un anillo aromático. Uno de los ejemplos más notables del grupo aromático es la acidez mucho mayor del grupo OH. El fenol es aproximadamente 1 millón de veces más ácido en agua que un alcohol no aromático representativo, como el etanol. Aún así, no es un ácido muy fuerte ( $K_a = 1.3 \times 10^{-10}$ ). El fenol se usa en la industria para fabricar diversas clases de plásticos y pigmentos. También se emplea como anestésico local en muchos aerosoles para garganta irritada.

El colesterol (Figura 25.14) es un alcohol de importancia bioquímica. El grupo OH es sólo un componente pequeño de esta molécula de tamaño considerable, por lo que el colesterol es poco soluble en agua (0.26 g por 100 mL de H<sub>2</sub>O). El colesterol es un componente normal de nuestro organismo; sin embargo, cuando está presente en cantidades excesivas puede precipitar de una disolución. Se precipita en la vesícula biliar, donde forma masas cristalinas llamadas *cálculos biliares*. También se precipita sobre las paredes de venas y arterias, y con ello contribuye a la hipertensión arterial y a otros problemas cardiovasculares. La cantidad de colesterol en nuestra sangre está determinada no sólo por el colesterol que ingerimos, sino además por el tipo y cantidad de nuestra dieta. Hay indicios de que la ingestión excesiva de calorías induce al cuerpo a sintetizar demasiado colesterol.

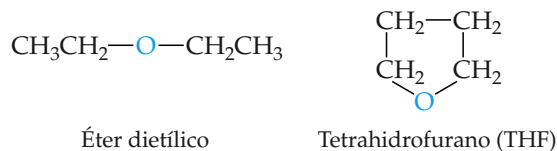
### Éteres (R—O—R')

Los compuestos en los que hay dos grupos hidrocarburo enlazados a un oxígeno se llaman **éteres**. Los éteres se forman a partir de dos moléculas de alcohol por separación de una molécula de agua. La reacción es, por tanto, una deshidratación, y es catalizada por el ácido sulfúrico, que absorbe agua y la elimina del sistema:



Una reacción en la que se separa agua de dos sustancias se describe como una *reacción de condensación*. ∞ (Secciones 12.2 y 22.8)

Los éteres se emplean como disolventes. Tanto el éter dietílico como el éter cíclico tetrahidrofurano son disolventes comunes en las reacciones orgánicas:

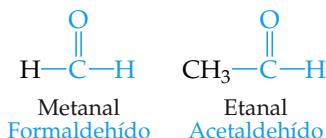


## 25.6 Compuestos con un grupo carbonilo

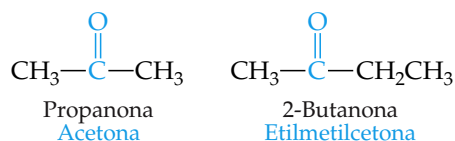
Varios de los grupos funcionales incluidos en la tabla 25.4 contienen un doble enlace C=O. Este grupo específico de átomos se llama **grupo carbonilo**. El grupo carbonilo, en conjunto con los átomos unidos al carbono del grupo carbonilo, define varios grupos funcionales importantes que estudiaremos en esta sección.

## Aldehídos ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ) y cetonas ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ )

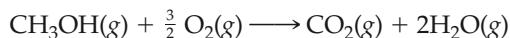
En los **aldehídos** el grupo carbonilo tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a él, como en los ejemplos que siguen:



En las **cetonas** el grupo carbonilo se halla en el interior de una cadena de carbono y, por tanto, está flanqueada por átomos de carbono:



Los aldehídos y cetonas se preparan por la oxidación cuidadosamente regulada de alcoholes. Es muy fácil oxidar alcoholes. Su oxidación completa da por resultado la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , como en la combustión de metanol:



La oxidación parcial regulada para formar otras sustancias orgánicas, como aldehídos y cetonas, se lleva a cabo por medio de diversos agentes oxidantes como aire, peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ) y dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

Muchos compuestos que se encuentran en la naturaleza poseen un grupo funcional aldehído o cetona. Los sabores de vainilla y de canela son aldehídos de origen natural. Las cetonas carvona y alcanfor imparten los sabores característicos de las hojas de menta y de las semillas de alcaravea (carvi).

Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos, y se usan mucho como disolventes. La acetona, que hierve a  $56^\circ\text{C}$ , es la cetona de uso más extendido. El grupo funcional carbonilo imparte polaridad al disolvente. La acetona es totalmente miscible con agua; sin embargo, disuelve una amplia variedad de sustancias orgánicas. La 2-butanona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ), que hierve a  $80^\circ\text{C}$ , también se usa en la industria como disolvente.

## Ácidos carboxílicos ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ )

En la Sección 16.10 consideramos por primera vez los ácidos carboxílicos. Los **ácidos carboxílicos** contienen el grupo funcional *carboxilo*, que se suele escribir como  $\text{COOH}$ . Estos ácidos débiles se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y son de uso común en productos de consumo [Figura 25.16(a) ►]. También son importantes en la manufactura de polímeros para elaborar fibras, películas y pinturas.

► **Figura 25.16** Los ácidos carboxílicos y los ésteres son componentes de muchos artículos para el hogar: (a) las espinacas y ciertos limpiadores contienen ácido oxálico; el vinagre contiene ácido acético; la vitamina C es el ácido ascórbico; los frutos cítricos contienen ácido cítrico; y la aspirina es el ácido acetilsalicílico (también es un éster). (b) Muchas lociones para quemaduras de sol contienen benzocaína (un éster); ciertos removedores de barniz de uñas son acetato de etilo; los aceites vegetales, el hilo de poliéster y la aspirina también son ésteres.



(a)

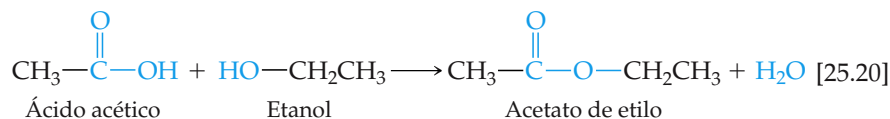


(b)

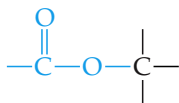


## Ésteres ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ )

Los ácidos carboxílicos sufren reacciones de condensación con los alcoholes para formar **ésteres**:



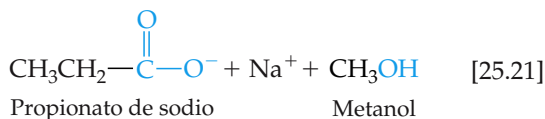
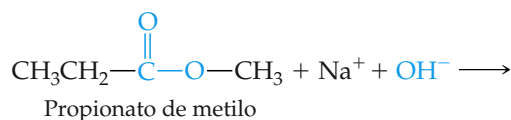
Los ésteres son compuestos en los que se ha sustituido el átomo de H de un ácido carboxílico por un grupo hidrocarburo.



La figura 25.16(b) muestra algunos ésteres comunes. Los ésteres se nombran indicando primero el ácido y después el grupo del cual se deriva el alcohol.

Los ésteres son por lo general de olor muy agradable. A ellos se deben en gran medida los gratos aromas de las frutas. Por ejemplo, los plátanos deben su olor al acetato de pentilo ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Cuando se tratan los ésteres con un ácido o una base en disolución acuosa, se hidrolizan; es decir, la molécula se separa en el alcohol y el ácido correspondientes.



En este ejemplo la hidrólisis se llevó a cabo en medio básico. Los productos de la reacción son la sal de sodio del ácido carboxílico y el alcohol.

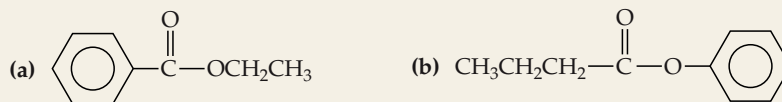
La hidrólisis de un éster en presencia de una base recibe el nombre de **saponificación**, término que proviene de la palabra latina que significa jabón (*sapon*). Entre los ésteres de origen natural se cuentan las grasas y aceites. En el proceso de fabricación de jabón se hierve una grasa animal o un aceite vegetal con una base fuerte, que habitualmente es NaOH. El jabón resultante consiste en una mezcla de sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga (llamados ácidos grasos), producto de la reacción de saponificación (Figura 25.18 ▼).



◀ **Figura 25.18** Desde hace mucho tiempo se utiliza la saponificación de grasas y aceites para hacer jabón. Este grabado muestra una etapa del proceso de fabricación de jabón a mediados del siglo XIX.

**EJERCICIO TIPO 25.6**

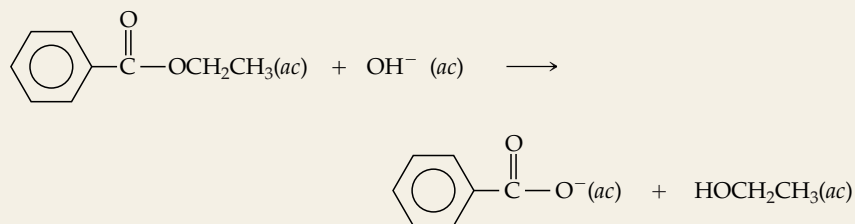
En disolución acuosa básica, los ésteres reaccionan con el ion hidroxilo para formar la sal del ácido carboxílico y el alcohol que constituyen el éster. Nombre los ésteres siguientes e indique los productos de su reacción con base acuosa.

**Solución**

**Análisis:** Se dan dos ésteres y se pide nombrarlos y predecir los productos de su hidrólisis (separación en un alcohol y un ion carboxilato) en disolución básica.

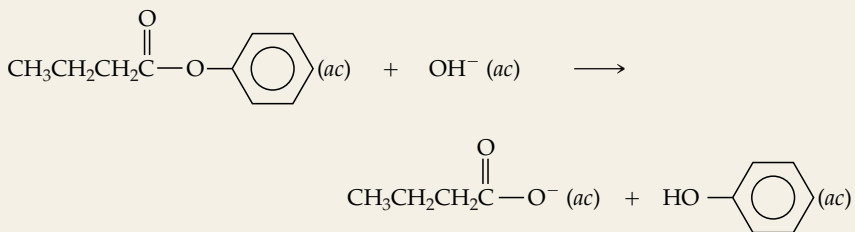
**Estrategia:** Los ésteres se forman en la reacción de condensación entre un alcohol y un ácido carboxílico. Para nombrar un éster es necesario analizar su estructura y establecer la identidad del alcohol y del ácido de los cuales se ha formado. Para identificar el alcohol se agrega un OH al grupo alquilo unido al átomo de O del grupo carboxilo (COO). El ácido se identifica agregando un grupo H al átomo de O del grupo carboxilo. La primera parte del nombre de un éster indica la porción que corresponde al ácido, y la segunda, la correspondiente al alcohol. El nombre coincide con el modo como se hidroliza el éster en medio básico, donde reacciona con la base para formar un alcohol y un anión carboxilato.

**Resolución:** El éster (a) se forma a partir de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) y ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ). Su nombre es, por tanto, benzoato de etilo. La ecuación iónica neta de la reacción del benzoato de etilo con ion hidróxido es como sigue:



Los productos son ion benzoato y etanol.

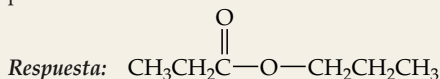
El éster (b) se forma a partir de fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) y ácido butírico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ). El radical proveniente del fenol se conoce como grupo fenilo. Por tanto, el éster se llama butirato de fenilo. La ecuación iónica neta de la reacción del butirato de fenilo con ion hidróxido es la siguiente:




Los productos son ion butirato y fenol.

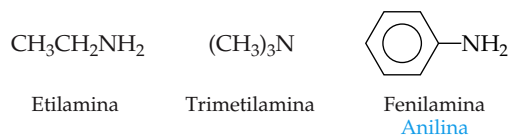
**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Escriba la fórmula estructural del éster que se forma a partir de alcohol propílico y ácido propiónico.

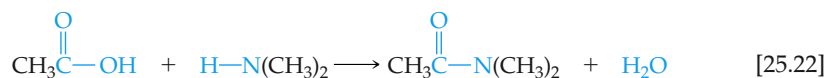


## Aminas y amidas

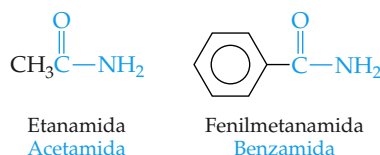
Las *aminas* son bases orgánicas.  (Sección 16.7) Su fórmula general es  $R_3N$ , donde R puede ser H o un grupo hidrocarburo, como en los ejemplos siguientes:



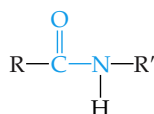
Las aminas que contienen un átomo de hidrógeno unido a nitrógeno sufren reacciones de condensación con los ácidos carboxílicos para formar **amidas**:



Se puede considerar el grupo funcional amida como un derivado de un ácido carboxílico en el que un grupo  $NR_2$  ocupa el lugar del OH del ácido, como en estos otros ejemplos:



El enlace de amida



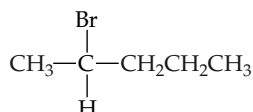
donde R y R' son grupos orgánicos, es el grupo funcional clave de la estructura de las proteínas, como veremos en la sección 25.9.

## 25.7 Quiralidad en química orgánica

Una molécula cuya imagen en el espejo no se le puede superponer se describe como **quiral** (del griego *cheir*, "mano"). (Sección 24.4) *Los compuestos que contienen átomos de carbono ligados a cuatro grupos diferentes son inherentemente quirales.* Un átomo de carbono con cuatro grupos diferentes unidos a él es un *centro quiral*. Por ejemplo, la fórmula estructural del 2-bromopentano es

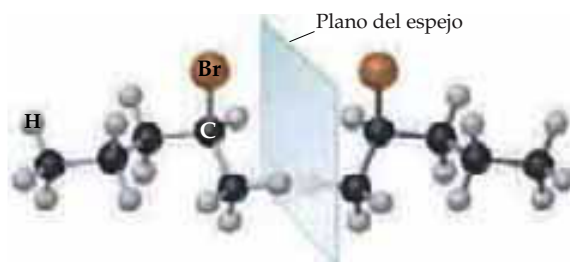


Ejercicios con el CD-ROM  
Quiralidad  
(Chirality)





► **Figura 25.19** Las dos formas enantioméricas del 2-bromopentano. Estos isómeros que son como imágenes en el espejo no se pueden superponer.

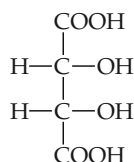


Los cuatro grupos unidos al segundo carbono son todos diferentes y, por tanto, convierten ese carbono en un centro quiral. La figura 25.19 ▲ ilustra las dos imágenes en el espejo no superponibles de esta molécula. Si intentamos mover imaginariamente la molécula de la izquierda hacia la derecha y darle vuelta de todos los modos posibles, concluiremos que es imposible superponerla a la molécula de la derecha. Las imágenes en el espejo no superponibles se llaman isómeros ópticos o *enantiómeros*. ∞ (Sección 24.4) Los químicos orgánicos emplean los rótulos *R* y *S* para distinguir las dos formas. No es necesario examinar en detalle las reglas para decidir cuál es el rótulo apropiado.

Los enantiómeros, como las dos formas del 2-bromopentano que se muestran en la figura 25.19, tienen propiedades físicas idénticas, como sus puntos de fusión y de ebullición, y propiedades químicas idénticas cuando reaccionan con reactivos no quirales. Es sólo en un ambiente quiral que presentan comportamientos distintos. Una de las propiedades más interesantes de las sustancias quirales es que sus disoluciones hacen girar el plano de la luz polarizada, como se explicó en la Sección 24.4.

La quiralidad es muy común en las sustancias orgánicas. Sin embargo, no se observa con frecuencia, porque cuando se sintetiza una sustancia quiral en una reacción química ordinaria, las dos especies enantioméricas se forman en precisamente la misma proporción. La mezcla de isómeros resultante es lo que se conoce como una mezcla *racémica*. Una mezcla racémica de enantiómeros no hace girar el plano de la luz polarizada porque las dos formas hacen girar la luz en la misma medida en sentidos opuestos. ∞ (Sección 24.4)

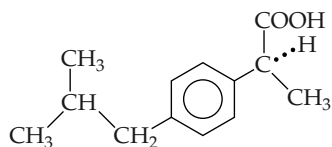
Las sustancias de origen natural suelen hallarse en forma de uno solo de los enantiómeros. Un ejemplo es el ácido tartárico, cuya fórmula estructural es la siguiente:\*



Este compuesto tiene no uno, sino dos centros quirales. Los dos átomos de carbono interiores están unidos a cuatro grupos distintos. El ácido tartárico se encuentra en la naturaleza en forma del ácido libre, como sal de calcio o de potasio, en los extractos de frutas, y especialmente en forma de cristales que se depositan durante la fermentación del vino. La forma de origen natural es ópticamente activa en disolución. El ácido tartárico es representativo; muchas moléculas de importancia biológica son quirales. En la Sección 25.9 examinaremos los aminoácidos, todos los cuales (salvo la glicina) son quirales y se encuentran en la naturaleza como uno solo de los enantiómeros.

Muchos fármacos importantes en la medicina humana son sustancias quirales. Cuando se administra un fármaco en forma de mezcla racémica, suele ocurrir que sólo uno de los enantiómeros tiene resultados benéficos. El otro puede ser inerte, o casi inerte, o incluso tener un efecto nocivo. Es por esta razón que en años recientes se ha prestado mucha atención a los métodos para sintetizar el enantiómero deseable

\* Louis Pasteur descubrió la quiralidad cuando estudiaba muestras cristalinas de sales de ácido tartárico.



◀ **Figura 25.20** Fórmula estructural y modelo molecular de semiesferas del S-ibuprofeno.

de los fármacos quirales. La síntesis de sólo uno de los enantiómeros de una sustancia quiral puede ser muy difícil y costosa, pero las ventajas bien valen el esfuerzo. ¡Las ventas mundiales de fármacos de un solo enantiómero equivalen a más de 125 mil millones de dólares anuales! Por ejemplo, el analgésico no esteroide ibuprofeno (que se comercializa bajo las marcas Advil<sup>MR</sup>, Motrin<sup>MR</sup> y Nuprin<sup>MR</sup>) es una molécula quiral que se vende como mezcla racémica. Sin embargo, una preparación que contenga sólo el enantiómero más activo alivia el dolor y reduce la inflamación con rapidez mucho mayor que la mezcla racémica. Actualmente se busca obtener la aprobación de la Administración de Alimentos y Fármacos de E.U.A. para comercializar la versión de un solo enantiómero de este fármaco, el S-ibuprofeno (Figura 25.20 ▲).

## 25.8 Introducción a la bioquímica

Los diversos tipos de grupos funcionales orgánicos examinados en las Secciones 25.5 y 25.6 generan un inmenso conjunto de moléculas con reactividades químicas muy específicas. En ningún otro campo es tan evidente esta especificidad como en el de la *bioquímica*: la química de los organismos vivos.

Antes de analizar moléculas biológicas específicas, conviene hacer algunas observaciones de carácter general. Como veremos, muchas moléculas de importancia biológica son muy grandes. La síntesis de estas moléculas es un aspecto notable de la bioquímica, que impone grandes demandas a los sistemas químicos de los organismos vivos. Los organismos construyen las biomoléculas a partir de sustancias mucho más pequeñas y simples que obtienen con facilidad de la biosfera. La síntesis de moléculas grandes requiere energía porque casi todas las reacciones son endotérmicas. La fuente última de esta energía es el Sol. Los mamíferos y demás animales prácticamente no tienen capacidad alguna para utilizar de forma directa la energía solar; por ello dependen de la fotosíntesis vegetal para satisfacer la mayor parte de sus necesidades energéticas. ∞ (Sección 24.2)

Además de requerir grandes cantidades de energía, los organismos vivos presentan un alto grado de organización. La complejidad de todas las sustancias que componen incluso los organismos unicelulares más sencillos, así como las relaciones entre los numerosos procesos químicos que se llevan a cabo, son verdaderamente asombrosas. En términos termodinámicos, los sistemas vivos tienen muy poca entropía en comparación con las materias primas a partir de las cuales se forman. Por consiguiente, la química de los sistemas vivos debe oponerse continuamente a la tendencia a una mayor entropía que exige la segunda ley de la termodinámica. ∞ (“Química y vida”, Sección 19.2) El mantenimiento de un elevado grado de orden impone necesidades energéticas adicionales a los organismos.

Ya hemos presentado algunas aplicaciones bioquímicas importantes de las ideas químicas fundamentales en los ensayos de “Química y vida” que aparecen a lo largo del texto. En la lista del contenido de esta obra se incluye un resumen completo de los temas que se abordan y de su ubicación en el texto. El resto de este capítulo se propone ser sólo una breve introducción a otros aspectos de la bioquímica. No obstante, se podrá observar cómo surgen ciertos patrones. Por ejemplo, la formación de puentes de hidrógeno (Sección 11.2) resulta crítica para la función de muchos sistemas bioquímicos, y la geometría de las moléculas gobierna su importancia y su actividad biológicas. Muchas de las grandes moléculas de los sistemas vivos son polímeros (Sección 12.2) de moléculas mucho más pequeñas. Estos **biopolímeros** se clasifican en tres categorías amplias: proteínas, polisacáridos (carbohidratos) y ácidos nucleicos. Estudiaremos estas clases de polímeros en las Secciones 25.9, 25.10 y 25.11, respectivamente.



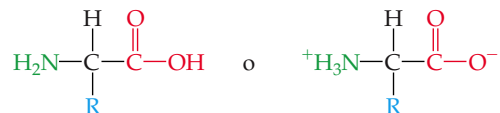
Ejercicios con el CD-ROM  
Proteínas y aminoácidos  
(Proteins and Amino Acids)

## 25.9 Proteínas

Las **proteínas** son sustancias macromoleculares que están presentes en todas las células vivas. Alrededor de 50% del peso seco del cuerpo humano se compone de proteínas. Las proteínas son los componentes estructurales principales de los tejidos animales; son parte fundamental de la piel, uñas, cartilagos y músculos. Otras proteínas catalizan reacciones, transportan oxígeno, sirven como hormonas para regular procesos corporales específicos y llevan a cabo otras tareas. Cualquiera que sea su función, todas las proteínas son semejantes desde el punto de vista químico, pues están formadas de los mismos componentes básicos, llamados **aminoácidos**.

### Aminoácidos

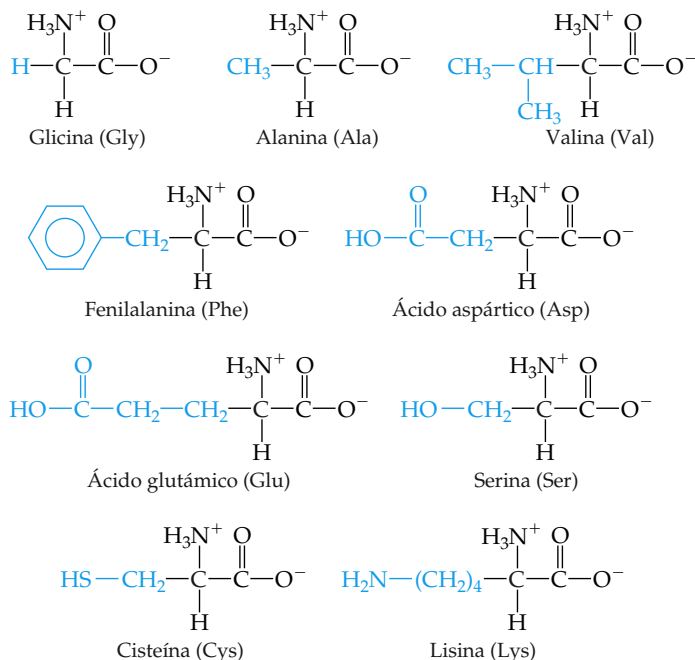
Las unidades básicas de todas las proteínas son los  $\alpha$ -aminoácidos, unas sustancias en las que el grupo amino está situado en el átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo ácido carboxílico. Así, siempre hay un átomo de carbono entre el grupo amino y el grupo ácido carboxílico. La fórmula general de los  $\alpha$ -aminoácidos se representa como sigue:



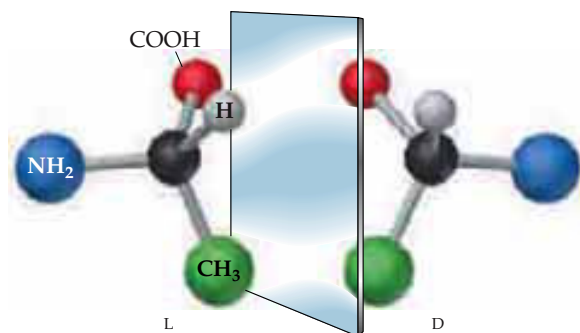
La forma doblemente ionizada, llamada ion dipolo, predomina por lo común a valores de pH cercanos a la neutralidad. Esta forma es el resultado de la transferencia de un protón del grupo ácido carboxílico al grupo amino básico.  $\infty$  (“Química y vida”, Sección 16.10)

Los aminoácidos difieren unos de otros en cuanto a la naturaleza de sus grupos R. La figura 25.21  $\blacktriangledown$  muestra la fórmula estructural de varios de los 22 aminoácidos presentes en las proteínas. \* Nuestro organismo utiliza 20 de éstos, y puede sintetizar 10 de ellos en cantidad suficiente para satisfacer nuestras necesidades. Los otros

► **Figura 25.21** Fórmulas estructurales condensadas de varios aminoácidos, con la abreviatura de tres letras de cada ácido. Los ácidos se muestran en la forma de ion dipolo, en la cual existen en agua a un pH cercano a la neutralidad.



\* Los 22 aminoácidos fueron descubiertos en el año 2002 por investigadores de la Ohio State University.



◀ **Figura 25.22** La alanina es quiral y, por tanto, tiene dos enantiómeros que son imágenes en el espejo uno del otro, imposibles de superponer.



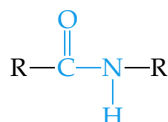
Ejercicios con el CD-ROM  
Enantiómeros de alanina  
(Enantiomers of Alanine)

diez se deben ingerir, y se conocen como *aminoácidos esenciales* porque son componentes necesarios de nuestra dieta.

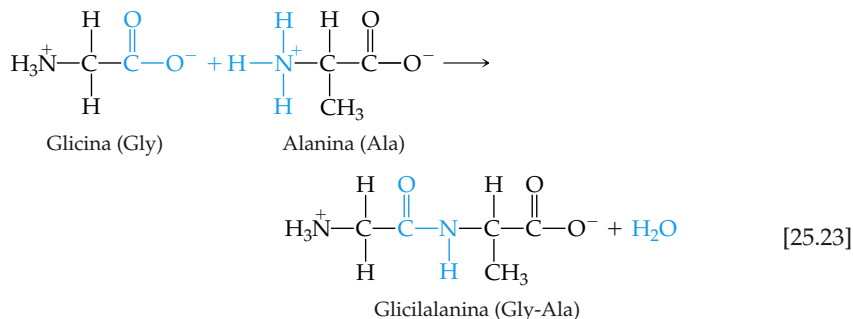
El átomo de carbono  $\alpha$  de los aminoácidos, en el que están los grupos tanto amonio como carboxilato, tiene cuatro grupos diferentes unidos a él.\* Por consiguiente, los aminoácidos son quirales. La figura 25.22 ▲ muestra los dos enantiómeros del aminoácido alanina. Por razones históricas, las dos formas enantioméricas de los aminoácidos se suelen distinguir mediante los rótulos D- (del latín *dexter*, "derecho") y L- (del latín *laevus*, "izquierdo"). Todos los aminoácidos normalmente presentes en las proteínas son "levógiros"; es decir, todos tienen la configuración L- en el carbono central (salvo la glicina, que no es quiral). Solamente los aminoácidos con esta configuración específica en el centro de carbono quiral forman proteínas en los organismos vivos.

## Polipéptidos y proteínas

Los aminoácidos se enlazan unos con otros para formar proteínas por medio de grupos amida, uno de los grupos funcionales presentados en la Sección 25.6:



Cada uno de estos grupos amida recibe el nombre de **enlace peptídico** cuando ha sido formado por aminoácidos. Los enlaces peptídicos son producto de una reacción de condensación entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino de otro aminoácido. La alanina y la glicina, por ejemplo, reaccionan para formar el dipéptido glicilalanina:

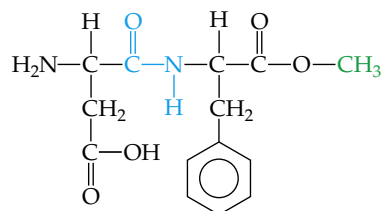


\* La única excepción es la glicina, en la que R = H. Este aminoácido tiene dos átomos de H en el átomo de carbono  $\alpha$ .



▲ **Figura 25.23** El edulcorante artificial aspartame es el éster metílico de un dipéptido.

El aminoácido que aporta el grupo carboxilo para la formación del enlace peptídico se nombra primero, con la terminación *-il*; después se nombra el aminoácido que aporta el grupo amino. Con base en los códigos de tres letras de los aminoácidos de la figura 25.22, la glicilalanina se abrevia Gly-Ala. En esta notación se entiende que el grupo amino que no ha reaccionado se halla a la izquierda, y el grupo carboxilo que no ha reaccionado, a la derecha. El edulcorante artificial *aspartame* (Figura 25.23 ◀) es el éster metílico del dipéptido de ácido aspártico y fenilalanina:



### EJERCICIO TIPO 25.7

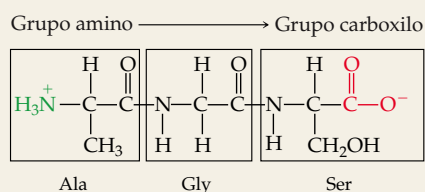
Dibuje la fórmula estructural de la alanilglicilserina.

#### Solución

**Análisis:** Se da el nombre de una sustancia con enlaces peptídicos y se pide escribir su fórmula estructural.

**Estrategia:** El nombre de esta sustancia sugiere que se han enlazado tres aminoácidos—alanina, glicina y serina— para formar un *tripéptido*. Adviértase que se ha agregado la terminación *-il* a cada aminoácido excepto el último (serina). Por convención, el aminoácido que se nombra en primer término (alanina en este caso) tiene un grupo amino libre, y el que se nombra al último (serina) tiene un grupo carboxilo libre. Por tanto, podemos construir la fórmula estructural del tripéptido a partir de sus unidades básicas de aminoácidos (Figura 25.21).

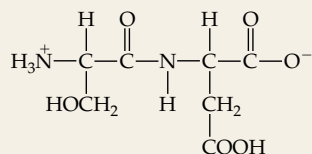
**Resolución:** Se combina primero el grupo carboxilo de la alanina con el grupo amino de la glicina para formar un enlace peptídico, y después el grupo carboxilo de la glicina con el grupo amino de la serina para formar otro enlace peptídico. El tripéptido resultante se compone de tres “unidades básicas” unidas por enlaces peptídicos:



Este tripéptido se abrevia como Ala-Gly-Ser.

### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Indique el nombre y la abreviatura del dipéptido cuya estructura es la siguiente:



**Respuesta:** ácido serilaspártico; Ser-Asp

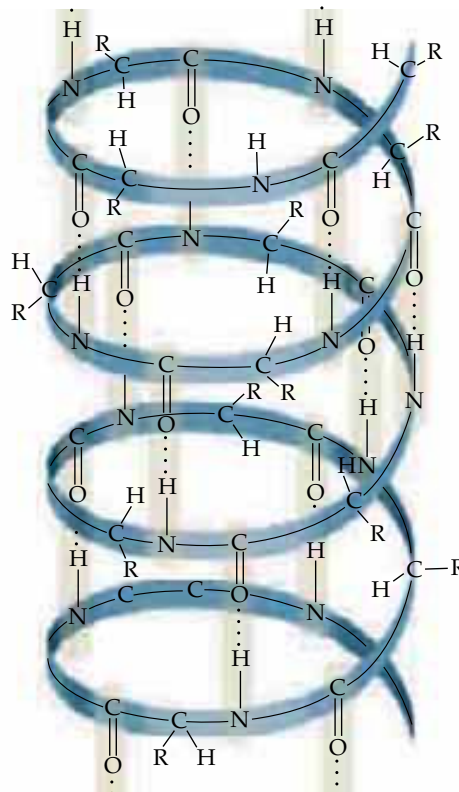
Se forman **polipéptidos** cuando se une un gran número de aminoácidos mediante enlaces peptídicos. Las proteínas son moléculas lineales (esto es, no ramificadas) de polipéptido con pesos moleculares que van desde alrededor de 6000 hasta más de 50 millones de uma. Debido a que en las proteínas se enlazan 20 aminoácidos diferentes, y a que las proteínas se componen de cientos de aminoácidos, el número de ordenamientos posibles de aminoácidos en las proteínas es prácticamente ilimitado.

### Estructura de las proteínas

El orden, o secuencia, de los aminoácidos a lo largo de una cadena proteínica constituye su **estructura primaria**. La estructura primaria confiere a la proteína su identidad individual. Un cambio de incluso un aminoácido puede alterar las características bioquímicas de la proteína. Por ejemplo, la anemia de células falciformes es un trastorno genético debido a la sustitución de un solo aminoácido en una cadena proteínica de la hemoglobina. La cadena afectada contiene 146 aminoácidos. La sustitución de un solo aminoácido con una cadena lateral de hidrocarburo por uno con un grupo funcional ácido en la cadena lateral altera las propiedades de solubilidad de la hemoglobina, y ello dificulta el flujo normal de la sangre. ∞∞ (“Química y vida”, Sección 13.6)

Las proteínas de los organismos vivos no son simplemente cadenas flexibles con formas al azar. Por el contrario, las cadenas se enrollan o se alargan de modos específicos. La **estructura secundaria** de una proteína se refiere a la orientación de los segmentos de la cadena proteínica de acuerdo con un patrón regular.

Una de las disposiciones más importantes y comunes de la estructura secundaria es la **hélice  $\alpha$** , propuesta inicialmente por Linus Pauling y R. B. Corey. La disposición en hélice se muestra de forma esquemática en la figura 25.24 ▼. Imaginemos que enrollamos una larga cadena de proteína de forma helicoidal en torno a un cilindro largo. La hélice conserva su forma en virtud de las interacciones de puentes de hidrógeno entre los enlaces N—H y los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo cercanos. La inclinación de la hélice y el diámetro del cilindro deben ser tales que



◀ **Figura 25.24** Estructura de hélice  $\alpha$  de una proteína. El símbolo R representa cualesquiera de las diversas cadenas laterales que se muestran en la figura 25.21.



Ejercicios con el CD-ROM  
ADN  
(DNA)



## Química y vida Orígenes de la quiralidad en los sistemas vivos


La presencia de un “sentido de lo izquierdo y lo derecho” en las moléculas de las que se componen los sistemas vivos es una característica clave de la vida en la Tierra. La insistencia de la naturaleza en una sola forma quiral de las moléculas de la vida se llama *homoquiralidad*. ¿Cómo se dio el predominio de los aminoácidos L? ¿Por qué todas las hélices naturales de las proteínas y los DNA, que examinaremos en la Sección 25.11, son hélices que dan vuelta a la derecha? La homoquiralidad pudo haber surgido al azar en el curso de la evolución o porque fue “sembrada” de algún modo en los comienzos de la vida. Una teoría es que la quiralidad fue introducida muy temprano en la historia evolutiva de la Tierra, por siembra de aminoácidos quirales que cayeron en el planeta desde el espacio exterior.

El examen del meteorito Murchison, que cayó en la Tierra en este siglo, ha puesto en evidencia la presencia de aminoácidos. En el caso de algunos de estos aminoácidos parece haber un excedente de la forma L. Una teoría propone que los aminoácidos quirales pudieron haber sido sintetizados en el espacio interestelar por efecto de luz estelar circularmente polarizada.\* Astrónomos de Australia

observaron recientemente una polarización circular de la luz infrarroja proveniente de una región de nacimiento intensivo de estrellas en la nebulosa de Orión. Estos científicos calculan que la luz visible y ultravioleta proveniente de esta fuente podría tener un grado de polarización similar. La luz que tiene la energía suficiente como para romper los enlaces químicos, de estar circularmente polarizada, podría dar origen a nuevas moléculas quirales en las que un enantiómero tiene preferencia con respecto al otro. Es posible que la homoquiralidad que hoy observamos en la Tierra haya surgido, por un proceso de amplificación y refinamiento en el curso del desarrollo evolutivo, de moléculas que se formaron en el espacio interestelar cuando el planeta era más joven.


\* La luz circularmente polarizada es semejante a la luz polarizada en un plano, como se muestra en la figura 24.22, salvo que el plano gira continuamente ya sea a la izquierda o a la derecha. Así pues, en cierto sentido la luz circularmente polarizada es quiral.

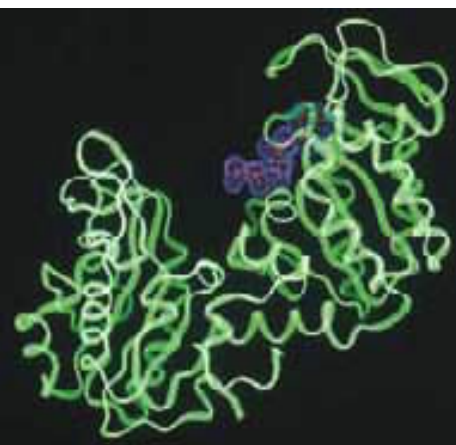
(1) ningún ángulo de enlace presente tensión y (2) los grupos funcionales N—H y C=O de vueltas adyacentes estén en la posición correcta para formar puentes de hidrógeno. Una disposición de esta naturaleza es posible para ciertos aminoácidos a lo largo de la cadena, pero no para otros. Las moléculas grandes de proteína pueden tener segmentos de la cadena con la disposición  $\alpha$ -helicoidal intercalados con secciones en las que la cadena está enrollada al azar.

La forma global de una proteína, determinada por todos los recodos, giros y secciones de estructura  $\alpha$ -helicoidal que semejan bastones, se conoce como su **estructura terciaria**. La figura 24.11 muestra la estructura terciaria de la mioglobina, una proteína con un peso molecular de alrededor de 18 000 uma y que contiene un grupo hemo.  (Sección 24.2) Obsérvense las secciones helicoidales de la proteína.

La mioglobina es una *proteína globular*, esto es, una que se pliega para adoptar una forma compacta y aproximadamente esférica. Las proteínas globulares son por lo general solubles en agua y poseen movilidad dentro de las células. Tienen funciones no estructurales, como combatir la invasión de objetos extraños, transportar y almacenar oxígeno y actuar como catalizadores. Las *proteínas fibrosas* constituyen una segunda clase de proteínas. En estas sustancias las largas espirales se alinean de modo más o menos paralelo para formar largas fibras insolubles en agua. Las proteínas fibrosas proporcionan integridad estructural y resistencia a muchos tipos de tejidos, y son los componentes principales de los músculos, los tendones y el pelo.

La estructura terciaria de las proteínas se conserva en virtud de muchas interacciones distintas. Ciertos plegamientos de la cadena proteínica dan origen a disposiciones de menor energía (más estables) que otros patrones de plegamiento. Por ejemplo, una proteína globular disuelta en disolución acuosa se pliega de modo tal que las partes de hidrocarburo no polares se meten dentro de la molécula, lejos de las moléculas polares de agua. Sin embargo, la mayor parte de las cadenas laterales ácidas y básicas, más polares, sobresalen hacia la disolución, donde experimentan interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo o de formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua.

Una de las clases de proteínas más importantes es la de las *enzimas*: grandes moléculas proteínicas que sirven como catalizadores.  (Sección 14.7) Por lo regular, las enzimas catalizan sólo reacciones muy específicas. En general, su estructura terciaria determina que sólo ciertas moléculas sustrato puedan interactuar con el sitio activo de la enzima (Figura 25.25 ◀).



▲ **Figura 25.25** Estructura de una enzima, generada por computadora, en la que se muestra el esqueleto de carbono como una cinta verde. El sustrato (violeta) se muestra en el sitio activo.

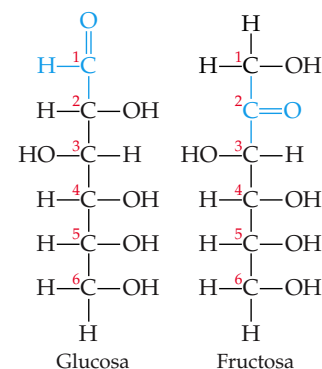
## 25.10 Carbohidratos

Los carbohidratos son una clase importante de sustancias de origen natural que están presentes en la materia tanto vegetal como animal. El nombre de **carbohidrato** (hidrato de carbono) proviene de las fórmulas empíricas de casi todas las sustancias de esta clase, que se pueden escribir como  $C_x(H_2O)_y$ . Por ejemplo, la fórmula molecular de la **glucosa**, que es el carbohidrato más abundante, es  $C_6H_{12}O_6$ , o  $C_6(H_2O)_6$ . Los carbohidratos no son en realidad hidratos de carbono, sino aldehídos y cetonas polihidroxilados. La glucosa, por ejemplo, es un azúcar aldehídico de seis carbonos, en tanto que la **fructosa**, el azúcar que está presente en muchos frutos, es un azúcar cetónico de seis carbonos (Figura 25.26 ►).

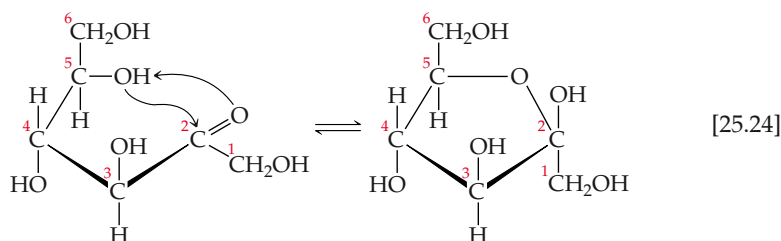
La glucosa, que tiene grupos funcionales alcohol y aldehído, así como un esqueleto razonablemente largo y flexible, reacciona consigo misma para formar una estructura anular de seis miembros, como se muestra en la figura 25.27 ▼. De hecho, sólo un pequeño porcentaje de las moléculas de glucosa se encuentran en la forma de cadena abierta en disolución acuosa. Aunque se suele dibujar el anillo como si fuese plano, en realidad las moléculas no son planas, porque los ángulos de enlace en torno a los átomos de C y O del anillo son tetraédricos.

La figura 25.27 muestra que la estructura anular de la glucosa puede tener dos orientaciones relativas. En la forma  $\alpha$  el grupo OH del carbono 1 y el grupo  $CH_2OH$  del carbono 5 apuntan en direcciones opuestas. En la forma  $\beta$ , estos grupos apuntan en la misma dirección. Aunque la diferencia entre las formas  $\alpha$  y  $\beta$  podría parecer pequeña, tienen consecuencias biológicas de gran magnitud. Como pronto veremos, este pequeño cambio de estructura explica la enorme diferencia entre las propiedades del almidón y las de la celulosa.

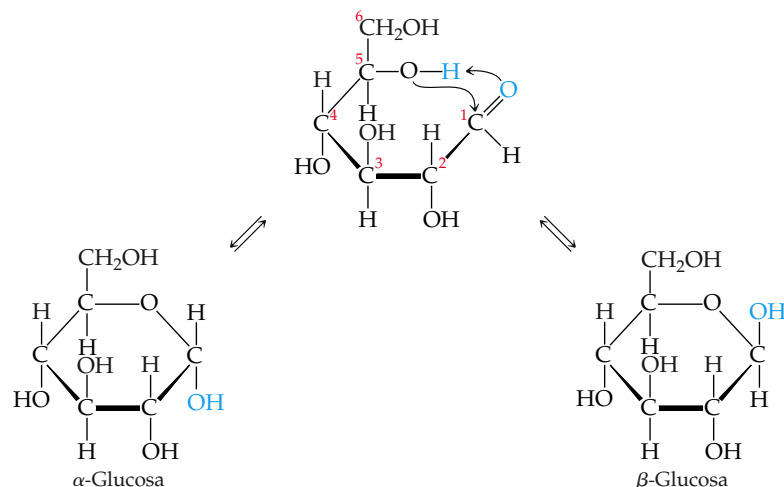
La fructosa puede formar anillos de cinco o de seis miembros. El anillo de cinco miembros se forma cuando el grupo OH del carbono 5 reacciona con el grupo carbonilo del carbono 2:



▲ **Figura 25.26** Estructuras lineales de la glucosa y de la fructosa.



El anillo de seis miembros es producto de la reacción entre el grupo OH del carbono 6 con el grupo carbonilo del carbono 2.



◀ **Figura 25.27** La glucosa reacciona consigo misma para formar dos estructuras anulares diferentes de seis miembros, las cuales se designan como  $\alpha$  y  $\beta$ .



**EJEMPLO DE MUESTRA 25.8**

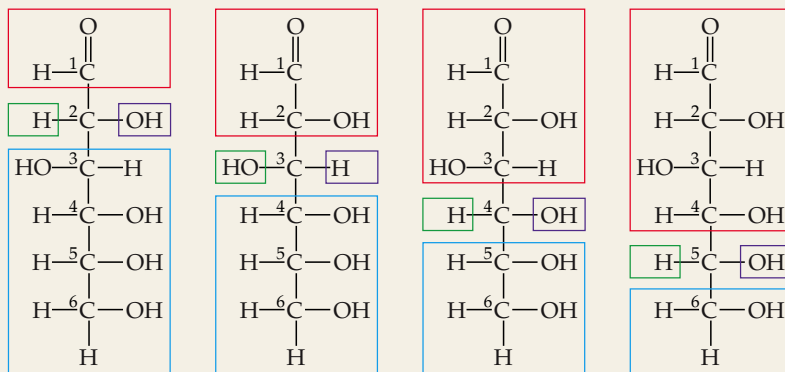
¿Cuántos átomos de carbono quirales tiene la forma de cadena abierta de la glucosa (Figura 25.26)?

**Solución**

**Análisis:** Se da la estructura de la glucosa y se pide establecer el número de átomos de carbono quirales de la molécula.

**Estrategia:** Un átomo de carbono quiral tiene cuatro grupos diferentes unidos a él (Sección 25.7).

**Resolución:** Los átomos de carbono números 2, 3, 4 y 5 tienen cada uno cuatro grupos diferentes unidos a ellos, como se indica a continuación:



Los átomos de carbono 1 y 6 tienen sólo tres sustituyentes diferentes. Así pues, hay cuatro átomos de carbono quirales en la molécula de glucosa.

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

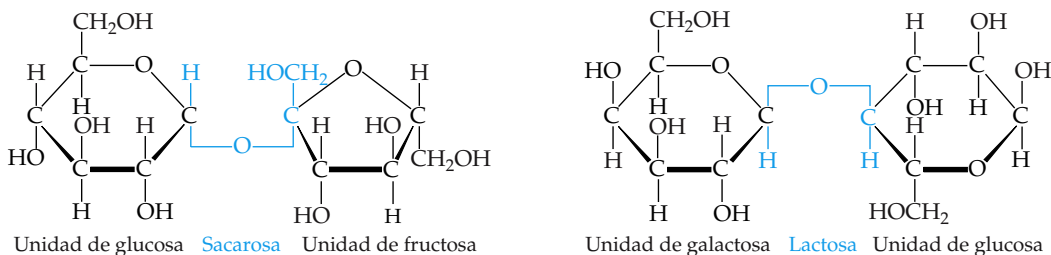
¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la fructosa (Figura 25.26)?

**Respuesta:** tres

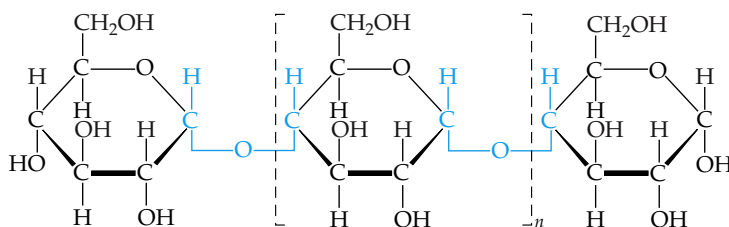
**Disacáridos**

La glucosa y la fructosa son ejemplos de **monosacáridos**, es decir, de azúcares sencillos que no se pueden descomponer en moléculas más pequeñas por hidrólisis con ácidos acuosos. Dos unidades de monosacárido se pueden enlazar una con otra mediante una reacción de condensación para formar un *disacárido*. En la figura 25.28 ▼ se muestra la estructura de dos disacáridos comunes: la *sacarosa* (azúcar de mesa) y la *lactosa* (azúcar de leche).

La palabra *azúcar* nos hace pensar en algo dulce. Todos los azúcares son dulces, pero difieren en el grado de dulzor que percibimos cuando los probamos. La sacarosa es alrededor de seis veces más dulce que la lactosa, apenas un poco más dulce que la glucosa, y sólo la mitad de dulce que la fructosa. Los disacáridos reaccionan con agua (se hidrolizan) en presencia de un catalizador ácido para formar monosa-



▲ **Figura 25.28** Estructuras de dos disacáridos: sacarosa (izquierda) y lactosa (derecha).



◀ **Figura 25.29** Estructura de una molécula de almidón. La molécula consiste en muchas unidades como la que aparece entre paréntesis rectangulares, unidas por enlaces de la forma  $\alpha$ . (Es decir, los enlaces C—O de los carbonos enlazantes están en el lado opuesto del anillo con respecto a los grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$ .)

cáridos. Cuando se hidroliza sacarosa, la mezcla de glucosa y fructosa que se forma, llamada *azúcar invertido*,\* es más dulce al gusto que la sacarosa original. El jarabe dulce presente en las frutas enlatadas y en los caramelos es principalmente azúcar invertido, obtenido por hidrólisis de la sacarosa adicionada.

### Polisacáridos

Los **polisacáridos** se componen de muchas unidades de monosacárido ligadas por una disposición de enlaces similar al que se muestra en los disacáridos de la figura 25.28. Los polisacáridos más importantes son el almidón, el glucógeno y la celulosa, todos ellos formados de unidades de glucosa que se repiten.

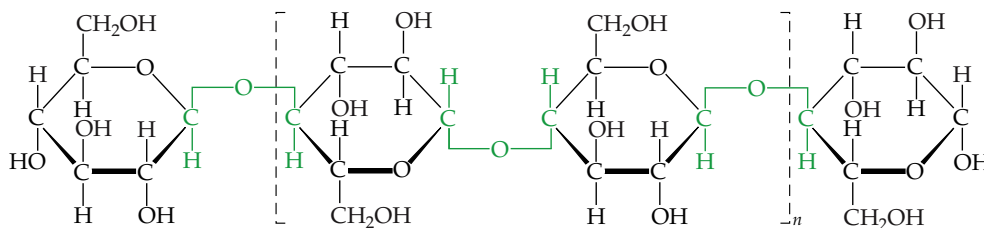
El **almidón** no es una sustancia pura. El término se refiere a un grupo de polisacáridos presentes en las plantas. Los almidones representan un método muy importante para almacenar alimento en las semillas y tubérculos de las plantas. El maíz, las papas, el trigo y el arroz contienen cantidades considerables de almidón. Estos productos vegetales constituyen fuentes importantes de la energía alimenticia que necesitan los seres humanos. Ciertas enzimas del sistema digestivo catalizan la hidrólisis del almidón a glucosa.

Algunas moléculas de almidón son cadenas no ramificadas, en tanto que otras son ramificadas. La figura 25.29 ▲ ilustra una estructura de almidón no ramificada. Obsérvese, en particular, que las unidades de glucosa están en la forma  $\alpha$  (es decir, el átomo de oxígeno que actúa como puente se encuentra opuesto a los grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

El **glucógeno** es una sustancia parecida al almidón que se sintetiza en el organismo. El peso molecular de las moléculas de glucógeno fluctúa desde alrededor de 5000 hasta más de 5 millones de uma. El glucógeno actúa como una especie de banco de energía del cuerpo, y se concentra en los músculos y el hígado. En los músculos sirve como fuente de energía inmediata; en el hígado actúa como lugar de almacenamiento de glucosa, y contribuye a mantener un nivel constante de glucosa en la sangre.

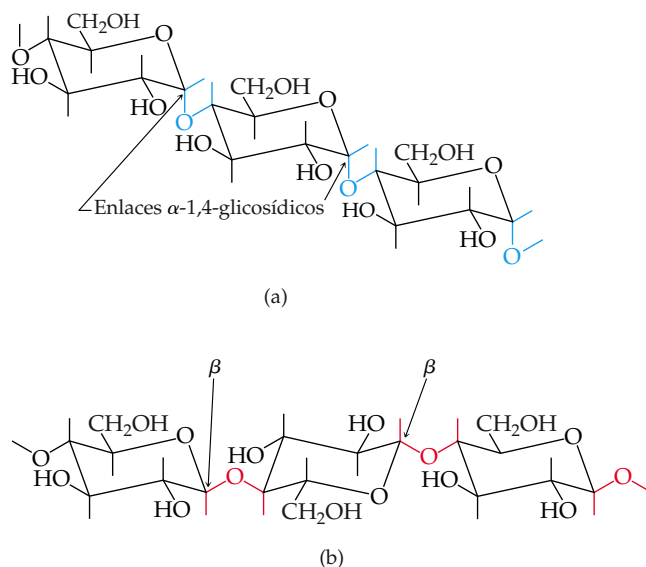
La **celulosa** es la unidad estructural principal de las plantas. La madera contiene alrededor del 50% de celulosa; las fibras de algodón están formadas casi enteramente de celulosa. La celulosa consiste en una cadena no ramificada de unidades de glucosa, con pesos moleculares medios de más de 500 000 uma. En la figura 25.30 ▼

\* El término *azúcar invertido* proviene del hecho de que la rotación del plano de la luz polarizada que provoca la mezcla de glucosa y fructosa es en sentido opuesto, o inverso, al de la que produce la disolución de sacarosa.



▲ **Figura 25.30** Estructura de la celulosa. Al igual que el almidón, la celulosa es un polímero. La unidad que se repite se muestra entre paréntesis rectangulares. El enlace de la celulosa es de la forma  $\beta$ , diferente de la del almidón (véase la Figura 25.29).

► **Figura 25.31** Estructura del almidón (a) y de la celulosa (b). Estas representaciones muestran la disposición geométrica de los enlaces en torno a cada átomo de carbono. Los anillos de glucosa están orientados de modo diferente unos con respecto a otros en las dos estructuras.



se muestra la estructura de la celulosa. A primera vista, esta estructura parece muy similar a la del almidón. Sin embargo, en la celulosa las unidades de glucosa están en la forma  $\beta$  (es decir, el átomo de oxígeno que sirve de puente está del mismo lado que los grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

La distinción entre el almidón y la celulosa se aclara al examinar sus estructuras en una representación tridimensional más realista, como se muestra en la figura 25.31 ▲. Las unidades individuales de glucosa tienen una relación mutua diferente en las dos estructuras. Debido a esta diferencia fundamental, las enzimas que hidrolizan con facilidad el almidón no hidrolizan la celulosa. En consecuencia, podríamos comer medio kilogramo de celulosa sin obtener valor calórico alguno de ella, no obstante que el calor de combustión por unidad de peso de la celulosa y el del almidón son prácticamente iguales. En cambio, medio kilogramo de almidón representaría una ingesta calórica considerable. La diferencia radica en que el almidón se hidroliza a glucosa, que tarde o temprano se oxida con liberación de energía. Por el contrario, las enzimas presentes en el organismo no hidrolizan con facilidad la celulosa, la cual pasa relativamente intacta por el sistema digestivo. Muchas bacterias contienen enzimas, llamadas celulasas, que hidrolizan la celulosa. Estas enzimas están presentes en el sistema digestivo de los animales que pastan, como el ganado, los cuales utilizan la celulosa como alimento.

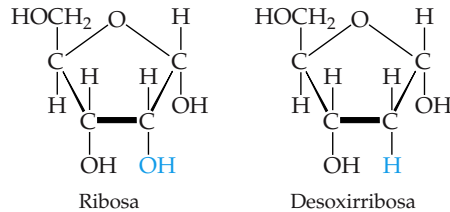
## 25.11 Ácidos nucleicos

Los ácidos **nucleicos** son una clase de biopolímeros que son los portadores de la información genética de los organismos. Los **ácidos desoxirribonucleicos (ADN o DNA**, por sus siglas en inglés) son moléculas enormes (Figura 1.2c) con pesos moleculares que fluctúan entre 6 millones y 16 millones de uma. Los **ácidos ribonucleicos (ARN o RNA**, por sus siglas en inglés) son moléculas más pequeñas, con pesos moleculares del orden de 20 000 a 40 000 uma. En tanto que los DNA se encuentran principalmente en el núcleo de la célula, los RNA se hallan en su mayoría fuera del núcleo, en el *citoplasma*, el material no nuclear encerrado por la membrana celular. Los DNA guardan la información genética de la célula y regulan la producción de proteínas. Los RNA transportan la información almacenada por los DNA fuera del núcleo, hacia el citoplasma, donde esta información se utiliza para sintetizar proteínas.

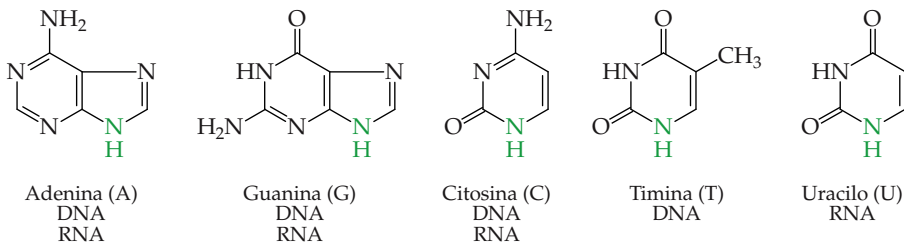
Los monómeros de los ácidos nucleicos, llamados **nucleótidos**, se componen de las unidades siguientes:

1. Una molécula de ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$
2. Un azúcar de cinco carbonos
3. Una base orgánica nitrogenada

El azúcar componente de los RNA es la *ribosa*, en tanto que la de los DNA es la *desoxirribosa*:

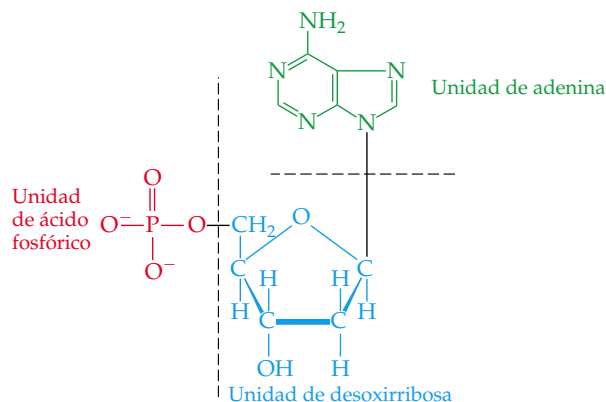


La desoxirribosa difiere de la ribosa únicamente en que tiene un átomo de oxígeno menos en el carbono 2. Las bases nitrogenadas siguientes están presentes en los DNA y RNA:

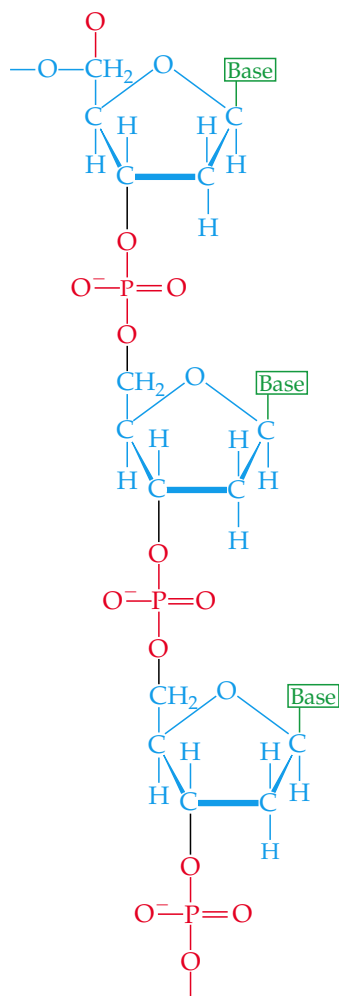


La base está unida a la molécula de ribosa o de desoxirribosa mediante un enlace con el nitrógeno que se muestra en color. En la figura 25.32 ▼ se muestra un ejemplo de un nucleótido en el que la base es adenina, y el azúcar, desoxirribosa.

Los ácidos nucleicos son polinucleótidos que se forman mediante reacciones de condensación entre un grupo OH de la unidad de ácido fosfórico de un nucleótido



◀ **Figura 25.32** Estructura del ácido desoadenílico, un nucleótido formado a partir de ácido fosfórico, desoxirribosa y una base orgánica: adenina.

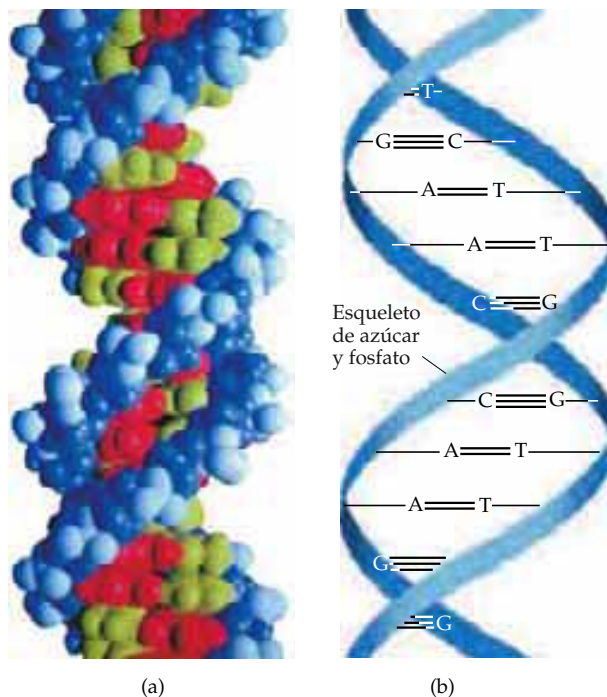


▲ **Figura 25.33** Estructura de un polinucleótido. Puesto que el azúcar de cada nucleótido es desoxirribosa, este polinucleótido es de la forma que se encuentra en el DNA.

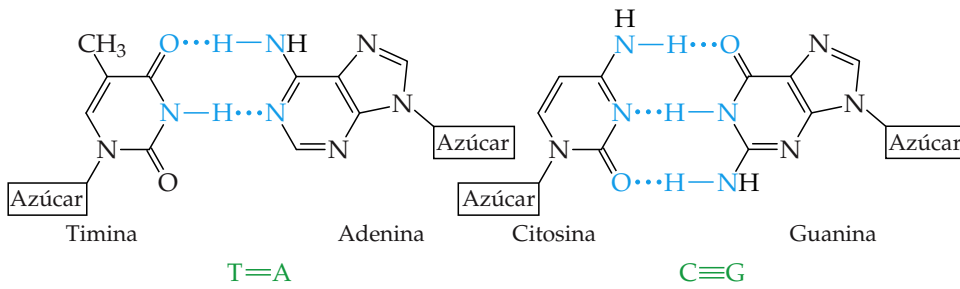
y un grupo OH del azúcar de otro nucleótido. La figura 25.33 ◀ muestra un fragmento de la cadena polimérica de una molécula de DNA.

Las moléculas de DNA consisten en dos cadenas o filamentos de ácido desoxirribonucleico enrolladas una en la otra en forma de una **doble hélice**, como se muestra en la figura 25.34 ▼. El dibujo de la derecha [Figura 25.34(b)] se ha simplificado para mostrar los rasgos esenciales de la estructura. Los grupos azúcar y fosfato forman el esqueleto de los filamentos. Las bases (representadas por las letras T, A, C y G) están unidas a los azúcares. Las dos cadenas se mantienen unidas en virtud de las atracciones entre las bases de una de ellas y las de la otra. En estas atracciones intervienen tanto interacciones de dispersión de London como puentes de hidrógeno. ∞ (Sección 11.2) Como se muestra en la figura 25.35 ▶, las estructuras de la timina (T) y de la adenina (A) hacen de ellas la pareja perfecta para formar puentes de hidrógeno. De modo análogo, la citosina (C) y la guanina (G) son una pareja ideal para formar puentes de hidrógeno. Por consiguiente, en la estructura de doble hélice cada timina de una cadena está frente a una adenina de la otra cadena. De igual manera, cada citosina está frente a una guanina. La estructura de doble hélice con bases complementarias en los dos filamentos es la clave para comprender el funcionamiento de los DNA.

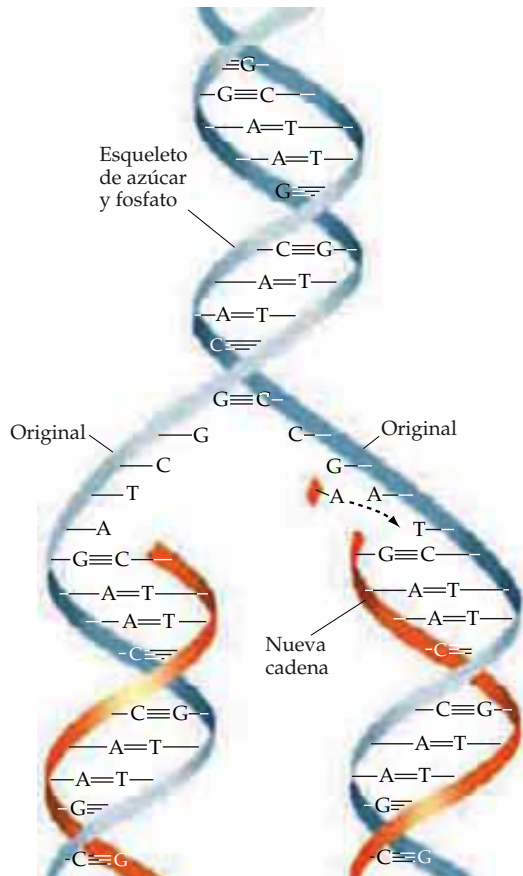
Los dos filamentos de DNA se desenrollan durante la división celular, y se construyen nuevos filamentos complementarios sobre las cadenas que se desenrollan (Figura 25.36 ▶). Este proceso da por resultado dos estructuras idénticas de doble hélice de DNA, cada una constituida por una cadena de la estructura original y una cadena recién sintetizada. Este proceso de replicación hace posible la transmisión de la información genética durante la división celular. Este proceso de duplicación es también la clave para comprender la síntesis de proteínas, los medios de que se valen los virus para infectar las células, y muchos otros problemas de importancia capital para la biología moderna. Estos temas quedan fuera del alcance de este libro. Sin embargo, si usted toma cursos de ciencias biológicas, aprenderá mucho acerca de estas cuestiones.



▲ **Figura 25.34** (a) Modelo generado por computadora de una doble hélice de DNA. Los átomos de color azul oscuro y azul claro representan las cadenas de azúcar y fosfato que se envuelven por la parte externa. Hacia el interior de las cadenas están las bases, que se muestran en rojo y verde amarillento. (b) Ilustración esquemática de la doble hélice, en la que se muestran las interacciones de puentes de hidrógeno entre pares de bases complementarias.



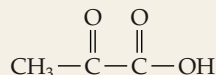
▲ **Figura 25.35** Formación de puentes de hidrógeno entre pares de bases complementarias. A los puentes de hidrógeno que aquí se muestran se debe la formación de la estructura helicoidal de doble cadena de los DNA, como se muestra en la figura 25.34(b).



▲ **Figura 25.36** Representación esquemática de la duplicación de DNA. La doble hélice original de DNA se desenrolla parcialmente, y se alinean nuevos nucleótidos sobre cada filamento de forma complementaria. Los puentes de hidrógeno ayudan a alinear los nuevos nucleótidos con la cadena complementaria original de DNA. Cuando los nuevos nucleótidos se unen por reacciones de condensación, se forman dos moléculas idénticas de DNA con forma de doble hélice.

**EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO 25: Asociación de Conceptos**

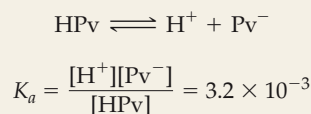
La estructura del ácido pirúvico es la siguiente:



Esta sustancia se forma en el cuerpo a partir del metabolismo de los carbohidratos. En los músculos se reduce a ácido láctico durante el ejercicio. La constante de disociación del ácido pirúvico es de  $3.2 \times 10^{-3}$ . (a) ¿Por qué tiene el ácido pirúvico una constante de disociación mayor que la del ácido acético? (b) ¿Es de esperar que el ácido pirúvico exista principalmente como ácido neutro, o como iones disociados, en el tejido muscular, suponiendo un pH de alrededor de 7.4 y una concentración de ácido de  $2 \times 10^{-4} M$ ? (c) ¿Qué predeciría usted respecto a las propiedades de solubilidad del ácido pirúvico? Explique su respuesta. (d) ¿Cuál es la hibridación de cada uno de los átomos de carbono del ácido pirúvico? (e) Suponiendo que los átomos de H son el agente reductor, escriba una ecuación química balanceada de la reducción de ácido pirúvico a ácido láctico (Figura 25.17). (Aunque los átomos de H no existen como tales en los sistemas bioquímicos, los agentes reductores bioquímicos aportan hidrógeno para esas reducciones.)

**Solución (a)** La constante de disociación ácida del ácido pirúvico debe ser un poco mayor que la del ácido acético porque la función carbonilo del átomo de carbono  $\alpha$  atrae los electrones del grupo ácido carboxílico. En el sistema del enlace  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  los electrones se desplazan en sentido contrario al hidrógeno, y esto facilita la pérdida del hidrógeno en forma de protón.  $\infty$  (Sección 16.10)

(b) Para establecer el grado de disociación, conviene formular primero el equilibrio de disociación y la expresión de la constante de equilibrio. Usando HPv como símbolo del ácido, tenemos lo siguiente:



Sea  $[\text{Pv}^-] = x$ . Entonces la concentración de ácido no disociado es  $2 \times 10^{-4} - x$ . La concentración  $[\text{H}^+]$  es fija e igual a  $4.0 \times 10^{-8}$  (el antilogaritmo del valor del pH). Sustituyendo se obtiene

$$3.2 \times 10^{-3} = \frac{[4.0 \times 10^{-8}][x]}{[2 \times 10^{-4} - x]}$$

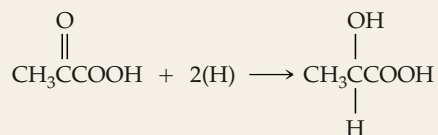
Despejando  $x$  se obtiene  $x[3.2 \times 10^{-3} + 4.0 \times 10^{-8}] = 6.4 \times 10^{-7}$ .

El segundo término entre paréntesis rectangulares es despreciable en comparación con el primero; por tanto,  $x = [\text{Pv}^-] = 6.4 \times 10^{-7} / 3.2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} M$ . Ésta es la concentración inicial de ácido, lo cual significa que prácticamente todo el ácido se ha disociado. Este resultado es de esperar porque el ácido está muy diluido y la constante de disociación ácida es bastante grande.

(c) El ácido pirúvico debe ser considerablemente soluble en agua porque tiene grupos funcionales polares y un componente de hidrocarburo pequeño. Es miscible con agua, etanol y éter dietílico.

(d) El carbono del grupo metilo tiene hibridación  $sp^3$ . El carbono del grupo carbonilo tiene hibridación  $sp^2$  debido al doble enlace con oxígeno. De modo análogo, el carbono del ácido carboxílico tiene hibridación  $sp^2$ .

(e) La ecuación química balanceada de esta reacción es



En esencia, el grupo funcional cetónico ha sido reducido a un alcohol.



## Estrategias en química ¿Qué sigue ahora?

Si está leyendo este recuadro, es que ha alcanzado el final de nuestro texto. ¡Lo felicitamos por la tenacidad y dedicación que ha mostrado para llegar hasta aquí!

A manera de epílogo, le planteamos la estrategia última de estudio en forma de una pregunta: ¿qué piensa hacer con los conocimientos de química que ha adquirido hasta ahora? Muchos estudiantes se inscribirán en otros cursos de química como parte de sus programas de estudio obligatorios. Para otros, éste será el último curso formal de química que habrán de tomar. Cualquiera que sea la carrera que piense usted seguir —ya sea química, uno de los campos biomédicos, ingeniería, humanidades, o cualquier otra— confiamos en que este texto le haya permitido apreciar mejor la química en el mundo que le rodea. Si pone atención, tendrá conciencia de sus encuentros cotidianos con la química, ya sea en las etiquetas de los alimentos y en productos farmacéuticos, en las bombas de gasolina, en equipo deportivo o en reportajes noticiosos.

Asimismo, hemos procurado infundirle una percepción de la naturaleza dinámica de la química. La química cambia constantemente. Los químicos investigadores sintetizan nuevos compuestos, idean reacciones novedosas, descubren propiedades químicas que no se conocían, encuentran nuevas aplicaciones de compuestos ya conocidos y afinan las teorías. Es posible que usted desee participar en la aventura fascinante de la investigación química tomando parte en un programa de investigación de licenciatura. En vista de todas las respuestas que los químicos parecen tener, le sorprenderá el gran número de preguntas que todavía pueden formular.

Por último, confiamos en que haya disfrutado al estudiar este libro. Ciertamente, ha sido un placer poner en el papel tantas de nuestras ideas acerca de la química. Tenemos en verdad la convicción de que es la ciencia central, y que beneficia a todo aquel que la conoce y aprende de ella.

## Resumen y términos clave

**Introducción y sección 25.1** Este capítulo es una introducción a la **química orgánica**, que es el estudio de los compuestos de carbono (típicamente, compuestos que contienen enlaces carbono-carbono), y a la **bioquímica**, que es el estudio de la química de los organismos vivos. Ya hemos tocado muchos aspectos de la química orgánica en capítulos anteriores. El carbono forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. Los enlaces sencillos C—C y C—H tienden a ser poco reactivos. Los enlaces que tienen una gran densidad electrónica (como los enlaces múltiples o los enlaces con un átomo muy electronegativo) tienden a ser los sitios de reactividad de los compuestos orgánicos. Estos sitios de reactividad se llaman **grupos funcionales**.

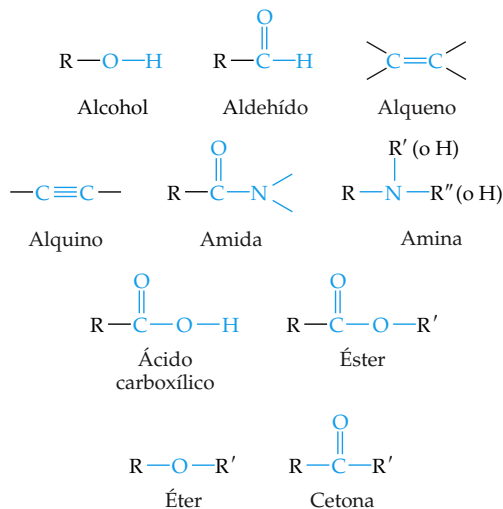
**Sección 25.2** Los compuestos orgánicos más sencillos son los hidrocarburos, que contienen sólo carbono e hidrógeno. Hay cuatro clases principales de hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. Los **alcanos** tienen únicamente enlaces sencillos C—H y C—C. Los **alquenos** contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los **alquinos** contienen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Los **hidrocarburos aromáticos** contienen formaciones cíclicas de átomos de carbono unidos por enlaces  $\sigma$  y enlaces  $\pi$  deslocalizados. Los alcanos son hidrocarburos saturados; los demás son hidrocarburos insaturados.

**Sección 25.3** Los alcanos contienen cadenas lineales, cadenas ramificadas o formaciones cíclicas. Los isómeros son sustancias que poseen la misma fórmula molecular, pero difieren en la disposición de los átomos. Los **isómeros estructurales** difieren en cuanto a la disposición de los enlaces. A los distintos isómeros se les asignan diferentes nombres sistemáticos. Los nombres de los hidrocarburos se basan en la cadena continua más larga de átomos de carbono presente en la estructura. La ubicación de los **grupos alquilo** que se ramifican de la cadena se especifica numerando los átomos de la cadena de carbono. Los alcanos con estructuras anulares se llaman **cicloalcanos**. Los alcanos son relativamente poco reactivos. Sin embargo, arden en presencia de aire, y su uso principal es como fuentes de energía calorífica producto de su combustión.

**Sección 25.4** Los nombres de los alquenos y alquinos se basan en la cadena continua más larga de átomos de carbono que contiene el enlace múltiple, y la ubicación de este enlace se especifica mediante un prefijo numérico. Los alquenos presentan, además de isomería estructural, isomería geométrica (*cis-trans*). En los **isómeros geométricos** los enlaces son los mismos, pero la geometría de las moléculas es diferente. La isomería geométrica es posible en los alquenos porque la rotación en torno al doble enlace C=C está restringida.

Los alquenos y alquinos sufren con facilidad **reacciones de adición** a los enlaces múltiples carbono-carbono. Las adiciones de ácidos, por ejemplo HBr, se llevan a cabo a través de un paso determinante de la velocidad en el que se transfiere un protón a uno de los átomos de carbono del alqueno o alquino. Es difícil llevar a cabo reacciones de adición con hidrocarburos aromáticos, pero las **reacciones de sustitución** se efectúan fácilmente en presencia de catalizadores.

**Secciones 25.5 y 25.6** La química de los compuestos orgánicos está dominada por la naturaleza de sus grupos funcionales. Los grupos funcionales que hemos estudiado son





R, R' y R'' representan grupos hidrocarburo; por ejemplo, metil ( $\text{CH}_3$ ) o fenil ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Los **alcoholes** son derivados de hidrocarburos que contienen uno o más grupos OH. Los **éteres** se forman por una reacción de condensación de dos moléculas de alcohol. Varios grupos funcionales contienen el **grupo carbonilo** ( $\text{C}=\text{O}$ ), entre ellos los **aldehídos**, **cetonas**, **ácidos carboxílicos**, **ésteres** y **amidas**. Los aldehídos y cetonas se obtienen por oxidación de ciertos alcoholes. La oxidación adicional de los aldehídos produce ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos forman ésteres por una reacción de condensación con alcoholes; también forman amidas por una reacción de condensación con aminas. Los ésteres sufren hidrólisis (**saponificación**) en presencia de bases fuertes.

**Sección 25.7** Las moléculas cuya imagen en el espejo no se les puede superponer son **quirales**. Las dos formas no superponibles de una molécula quiral se llaman **enantiómeros**. En los compuestos de carbono se crea un centro quiral cuando los cuatro grupos ligados a un átomo de carbono central son diferentes, como en el 2-bromobutano. Muchas de las moléculas presentes en los sistemas vivos, como los aminoácidos, son quirales y existen en la naturaleza en una sola forma enantiomérica. Muchos fármacos importantes en medicina humana son quirales, y los enantiómeros pueden tener efectos bioquímicos muy diferentes. Por esta razón, la síntesis de sólo el isómero eficaz de los fármacos quirales ha adquirido una alta prioridad.

**Secciones 25.8 y 25.9** Muchas de las moléculas indispensables para la vida son grandes polímeros naturales construidos a partir de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. En este capítulo se estudiaron tres de estos **biopolímeros**: las proteínas, los polisacáridos (carbohidratos) y los ácidos nucleicos.

Las **proteínas** son polímeros de **aminoácidos**, y son los materiales estructurales principales de los sistemas animales. Todas las proteínas de origen natural se forman a partir de 20 aminoácidos. Los aminoácidos están unidos por **enlaces**

**peptídicos**. Un **polipéptido** es un polímero formado por la unión de muchos aminoácidos mediante enlaces peptídicos.

Los aminoácidos son sustancias quirales. Por lo regular sólo uno de los enantiómeros es biológicamente activo. La estructura de las proteínas está determinada por la secuencia de aminoácidos de la cadena (su **estructura primaria**), el enrollamiento o alargamiento de la cadena (su **estructura secundaria**) y la forma global de la molécula completa (su **estructura terciaria**). Una de las formas de estructura secundaria más importantes es la **hélice alfa** ( $\alpha$ ).

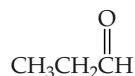
**Sección 25.10** Los **carbohidratos**, que son aldehídos y cetonas polihidroxilados, son los componentes estructurales principales de las plantas y son fuente de energía tanto para las plantas como para los animales. La **glucosa** es el **monosacárido** o azúcar sencillo más común. Se pueden unir dos monosacáridos mediante una reacción de condensación para formar un disacárido. Los **polisacáridos** son carbohidratos complejos compuestos de muchas unidades de monosacárido enlazadas unas con otras. Los tres polisacáridos más importantes son el **almidón**, presente en las plantas; el **glucógeno**, que se encuentra en los mamíferos; y la **celulosa**, también presente en las plantas.

**Sección 25.11** Los **ácidos nucleicos** son biopolímeros que contienen la información genética necesaria para la reproducción celular; también regulan el desarrollo celular mediante el control de la síntesis de proteínas. Las unidades básicas de estos biopolímeros son los **nucleótidos**. Existen dos tipos de ácidos nucleicos: los **ácidos ribonucleicos** (RNA) y los **ácidos desoxirribonucleicos** (DNA). Estas sustancias consisten en un esqueleto polimérico de grupos fosfato y de azúcar ribosa o desoxirribosa alternados, con bases orgánicas unidas a las moléculas de azúcar. El polímero de DNA es una hélice de doble cadena (una **doble hélice**) que se mantiene unida en virtud de la formación de puentes de hidrógeno entre bases orgánicas complementarias situadas una frente a otra en las dos cadenas. La formación de puentes de hidrógeno entre pares específicos de bases es la clave de la duplicación de los genes y de la síntesis de proteínas.

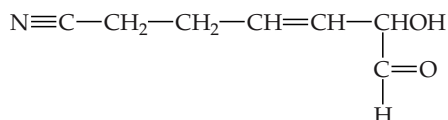
## Ejercicios

### Introducción a los compuestos orgánicos; hidrocarburos

- 25.1** Prediga los valores ideales de los ángulos de enlace en torno a cada átomo de carbono de la molécula de propanal. Indique la hibridación de los orbitales de cada átomo de carbono.



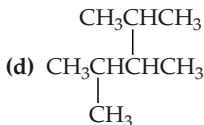
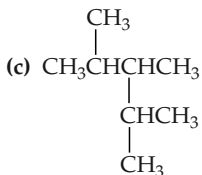
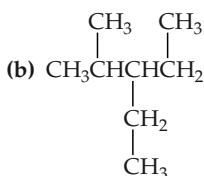
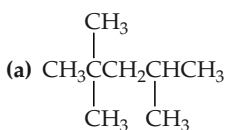
- 25.2** Identifique el átomo o átomos de carbono de la estructura que se muestra que presentan cada una de las hibridaciones siguientes: (a)  $sp^3$ ; (b)  $sp$ ; (c)  $sp^2$ .



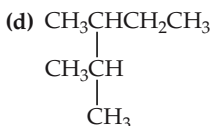
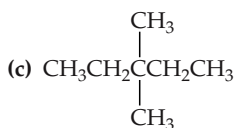
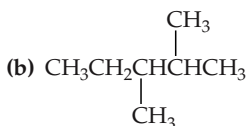
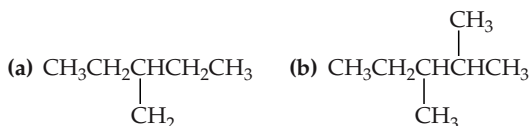
- 25.3** Mencione cinco elementos que es común encontrar en los compuestos orgánicos. ¿Cuáles de ellos son más electro-negativos que el carbono?
- 25.4** ¿Cuáles de los enlaces siguientes de un compuesto orgánico es de esperar que sean reactivos?  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$ . Explique su respuesta.
- 25.5** (a) ¿Cuál es la diferencia entre un alcano de cadena lineal y uno de cadena ramificada? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un alcano y un grupo alquilo? (c) ¿Por qué se dice que los alcanos son saturados?
- 25.6** ¿Qué características estructurales permiten identificar un compuesto como (a) un alcano; (b) un cicloalcano; (c) un alqueno; (d) un alquino; (e) un hidrocarburo saturado; (f) un hidrocarburo aromático?
- 25.7** Escriba la fórmula molecular de un hidrocarburo que contiene cinco átomos de carbono y que es (a) un alcano; (b) un cicloalcano; (c) un alqueno; (d) un alquino. ¿Cuáles

de estos hidrocarburos son saturados, y cuáles insaturados?

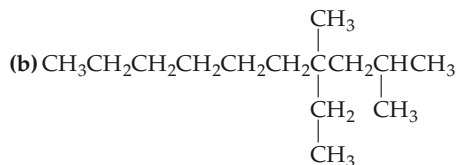
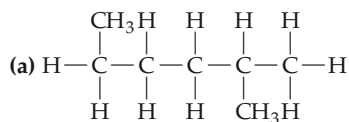
- 25.8 Escriba la fórmula molecular de un alcano cíclico, un alqueno cíclico, un alquino lineal y un hidrocarburo aromático de seis átomos de carbono en cada caso. ¿Cuáles de estos hidrocarburos son saturados, y cuáles insaturados?
- 25.9 Escriba la fórmula general de cualquier dialqueno; es decir, de un hidrocarburo de cadena lineal con dos dobles enlaces a lo largo de la cadena.
- 25.10 Escriba la fórmula general de cualquier alqueno cíclico; es decir, de un hidrocarburo cíclico con un doble enlace.
- 25.11 Dibuje todos los isómeros estructurales no cíclicos posibles del  $C_5H_{10}$ . Escriba el nombre de cada compuesto.
- 25.12 Escriba la fórmula estructural condensada de todos los alquenos y alquinos que se le ocurran cuya fórmula molecular sea  $C_6H_{10}$ .
- 25.13 Todas las estructuras que siguen tienen la misma fórmula molecular:  $C_8H_{18}$ . ¿Cuáles estructuras corresponden a una misma molécula? (*Pista*: Una forma de hacer esto es determinar el nombre químico de cada una.)



- 25.14 ¿Cuáles de las estructuras siguientes representan la misma sustancia? (Véase la pista del ejercicio 25.13.)

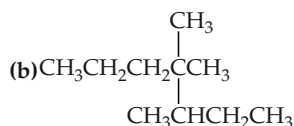
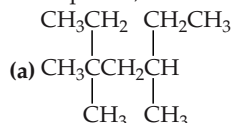


- 25.15 ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados (a) en torno a un átomo de carbono de un alcano; (b) en torno a un átomo de carbono doblemente enlazado de un alqueno; (c) en torno a un átomo de carbono triplemente enlazado de un alquino?
- 25.16 ¿Cuáles son los orbitales híbridos característicos que emplea (a) un carbono de un alcano; (b) un carbono de un doble enlace de un alqueno; (c) un carbono del anillo benzenico; (d) un carbono de un triple enlace de un alquino?
- 25.17 Dibuje la fórmula estructural o escriba el nombre, según corresponda, en cada caso:



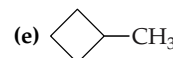
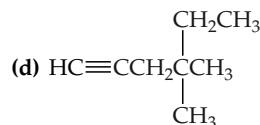
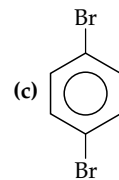
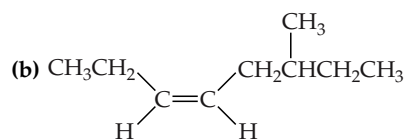
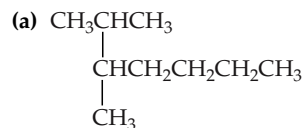
- (c) 3-metilhexano  
(d) 4-etil-2,2-dimetiloctano  
(e) metilciclohexano

- 25.18 Dibuje la fórmula estructural o escriba el nombre, según corresponda, en cada caso:

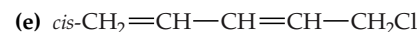
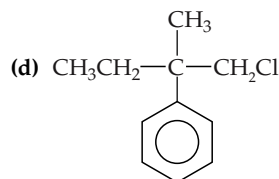
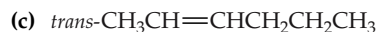
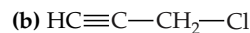
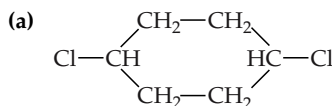


- (c) 2,5-dimetilnonano  
(d) 3-etil-4,4-dimetilheptano  
(e) 1-etil-4-metilciclohexano

- 25.19 Escriba el nombre de los compuestos siguientes:



- 25.20 Escriba el nombre de los compuestos siguientes:



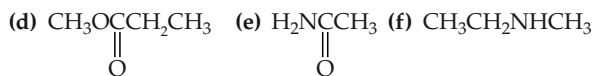
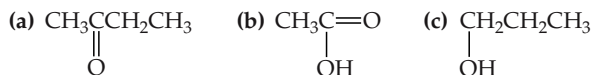
- 25.21** ¿Por qué es posible la isomería geométrica en el caso de los alquenos, pero no en el de los alcanos ni alquinos?
- 25.22** Tomando el buteno como ejemplo, explique la diferencia entre los isómeros estructurales y los geométricos.
- 25.23** Indique si cada una de las moléculas siguientes podría presentar isomería geométrica (*cis-trans*). En los casos afirmativos, dibuje la estructura de cada isómero: (a) 1,1-dicloro-1-buteno; (b) 2,4-dicloro-2-buteno; (c) 1,4-diclorobenceno; (d) 4,5-dimetil-2-pentino.
- 25.24** Dibuje todos los isómeros geométricos distintos del 2,4-hexadieno.
- 25.25** ¿Cuál es el índice de octano de una mezcla de 35% de heptano y 65% de isoocatano?
- 25.26** Describa dos formas de aumentar el índice de octano de una gasolina compuesta de alcanos.

### Reacciones de los hidrocarburos

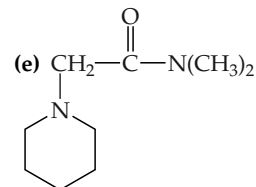
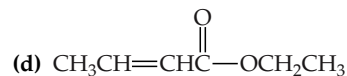
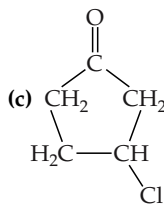
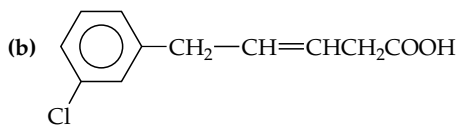
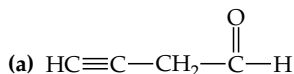
- 25.27** (a) ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de sustitución y una reacción de adición? ¿Cuál de ellas se observa comúnmente en los alquenos, y cuál en los hidrocarburos aromáticos? (b) Empleando fórmulas estructurales condensadas, escriba la ecuación balanceada de la reacción de adición entre 2,3-dimetil-2-buteno y  $\text{Br}_2$ . (c) Escriba una ecuación química balanceada de la reacción de sustitución de  $\text{Cl}_2$  con *p*-diclorobenceno en presencia de  $\text{FeCl}_3$  como catalizador.
- 25.28** Empleando fórmulas estructurales condensadas, escriba la ecuación química balanceada de cada una de las reacciones siguientes: (a) hidrogenación de ciclohexeno; (b) adición de  $\text{H}_2\text{O}$  a *trans*-2-pentino en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalizador (dos productos); (c) reacción de 2-cloropropano con benceno en presencia de  $\text{AlCl}_3$ .
- 25.29** (a) Cuando se trata ciclopropano con HI, se forma 1-yodopropano. Ni el ciclopentano ni el ciclohexano sufren una reacción de tipo análogo. ¿Cómo se explica la reactividad del ciclopropano? (b) Sugiera un método para preparar etilbenceno a partir de benceno y etileno como únicos reactivos orgánicos.
- 25.30** (a) Un ensayo para detectar la presencia de un alqueno consiste en agregar una pequeña cantidad de bromo y observar si desaparece la coloración parda. Este ensayo no sirve para detectar la presencia de un hidrocarburo aromático. Explique por qué. (b) Escriba una serie de reacciones cuyo producto final sea *para*-bromoetilbenceno, a partir de benceno y de los reactivos que sean necesarios. ¿Cuáles productos isoméricos se podrían formar también?
- 25.31** Describa el intermediario que, según se piensa, se forma durante la adición de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno, tomando el ciclohexeno como ejemplo de alqueno en su descripción.
- 25.32** La ecuación de velocidad de la adición de  $\text{Br}_2$  a un alqueno es de primer orden respecto al  $\text{Br}_2$  y de primer orden respecto al alqueno. ¿Prueba este hecho que el mecanismo de adición de  $\text{Br}_2$  a un alqueno procede de la misma manera que en el caso de la adición de  $\text{HBr}$ ? Explique su respuesta.
- 25.33** El calor molar de combustión del ciclopropano gaseoso es de  $-2089 \text{ kJ/mol}$ ; el del ciclohexano gaseoso es de  $-3317 \text{ kJ/mol}$ . Calcule el calor de combustión por grupo  $\text{CH}_2$  en ambos casos, y explique la diferencia.
- 25.34** El calor de combustión del decahidronaftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) es de  $-6286 \text{ kJ/mol}$ . El calor de combustión del naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) es de  $-5175 \text{ kJ/mol}$ . (En ambos casos los productos son  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .) Con base en estos datos y en los del apéndice C, calcule el calor de hidrogenación del naftaleno. ¿Proporciona este valor alguna prueba del carácter aromático del naftaleno?

### Grupos funcionales y quiralidad

- 25.35** Identifique los grupos funcionales de los compuestos siguientes:



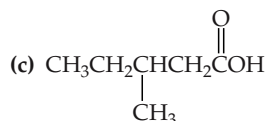
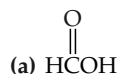
- 25.36** Identifique los grupos funcionales de los compuestos siguientes:



- 25.37** Dibuje la fórmula estructural de **(a)** un aldehído que sea isómero de la acetona; **(b)** un éter que sea isómero del 1-propanol.
- 25.38** **(a)** Escriba la fórmula empírica y la fórmula estructural de un éter cíclico que contenga cuatro átomos de carbono en el anillo. **(b)** Escriba la fórmula estructural de un compuesto de cadena lineal que sea un isómero estructural de su respuesta al inciso **(a)**.
- 25.39** El nombre IUPAC de un ácido carboxílico se basa en el nombre del hidrocarburo que tiene el mismo número de átomos de carbono. Se agrega la terminación *-oico*, como en ácido etanoico, que es el nombre IUPAC del ácido acético:



Escriba el nombre IUPAC de cada uno de los ácidos siguientes:



- 25.40** Los aldehídos y cetonas se nombran de modo sistemático contando el número de átomos de carbono (incluso el carbono del carbonilo) que contienen. El nombre del aldehído o cetona se basa en el hidrocarburo que tiene el mismo número de átomos de carbono. Se agrega la termi-

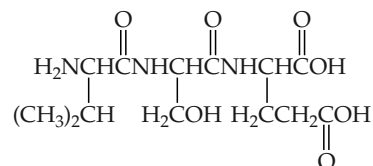
nación *-al*, de aldehído, u *-ona*, de cetona, según corresponda. Dibuje la fórmula estructural de los aldehídos y cetonas siguientes: **(a)** propanal; **(b)** 2-pentanona; **(c)** 3-metil-2-butanona; **(d)** 2-metilbutanal.

- 25.41** Dibuje la estructura condensada de los compuestos producto de reacciones de condensación entre **(a)** ácido benzoico y etanol; **(b)** ácido etanoico y metilamina; **(c)** ácido acético y fenol. Nombre el compuesto en cada caso.
- 25.42** Dibuje la estructura condensada de los ésteres que se forman a partir de **(a)** ácido butanoico y metanol; **(b)** ácido benzoico y 2-propanol; **(c)** ácido propanoico y dimetilamina. Nombre el compuesto en cada caso.
- 25.43** Empleando fórmulas estructurales condensadas, escriba una ecuación química balanceada de la saponificación (hidrólisis básica) de **(a)** propionato de metilo; **(b)** acetato de fenilo.
- 25.44** Empleando fórmulas estructurales condensadas, escriba una ecuación química balanceada de **(a)** la formación de acetato de propilo a partir del ácido y el alcohol apropiados; **(b)** la saponificación (hidrólisis básica) de benzoato de metilo.
- 25.45** Escriba la fórmula estructural condensada de cada uno de los compuestos siguientes: **(a)** 2-butanol; **(b)** 1,2-etanodiol; **(c)** formiato de metilo; **(d)** dietilcetona; **(e)** éter dietílico.
- 25.46** Escriba la fórmula estructural condensada de cada uno de los compuestos siguientes: **(a)** 3,3-diclorobutiraldehído; **(b)** metilfenilcetona; **(c)** ácido *para*-bromobenzoico; **(d)** éter metil-*trans*-2-butenílico; **(e)** *N,N*-dimetilbenzamida.
- 25.47** **(a)** Dibuje la estructura del 2-bromo-2-cloro-3-metilpentano, e indique los átomos quirales de la molécula, en su caso. **(b)** ¿Tiene isómeros ópticos el 3-cloro-3-metilhexano? ¿Por qué?
- 25.48** **(a)** Identifique los compuestos del ejercicio 25.18 que tienen átomos de carbono quirales. **(b)** ¿Tiene isómeros ópticos alguno de los compuestos del ejercicio 25.20?

## Proteínas

- 25.49** **(a)** ¿Qué es un  $\alpha$ -aminoácido? **(b)** ¿Cómo reaccionan los aminoácidos para formar proteínas?
- 25.50** ¿Qué propiedades de las cadenas laterales (grupos R) de los aminoácidos influyen en su comportamiento? Cite ejemplos para ilustrar su respuesta.
- 25.51** Dibuje los dos dipéptidos que se pueden formar por reacciones de condensación entre glicina y valina.
- 25.52** Escriba una ecuación química de la formación de alanilserina a partir de los ácidos que la constituyen.
- 25.53** **(a)** Dibuje la estructura condensada del tripéptido Ala-Glu-Lys. **(b)** ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden preparar a partir de los aminoácidos serina y fenilalanina? Escriba las abreviaturas de estos tripéptidos empleando los códigos de tres letras de los aminoácidos.

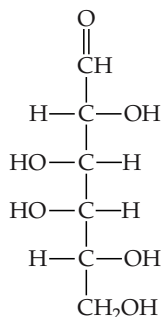
- 25.54** **(a)** ¿Qué aminoácidos se obtendrían por hidrólisis del tripéptido siguiente?



- (b)** ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden preparar a partir de los aminoácidos glicina, serina y ácido glutámico? Escriba la abreviatura de cada uno de estos tripéptidos empleando los códigos de tres letras de los aminoácidos.
- 25.55** Describa las estructuras primaria, secundaria y terciaria de las proteínas.
- 25.56** Describa el papel de la formación de puentes de hidrógeno en la determinación de la estructura de hélice  $\alpha$  de una proteína.

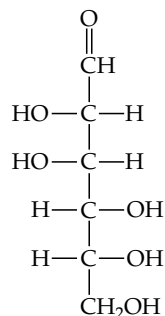
**Carbohidratos**

- 25.57** Defina con sus propias palabras los términos siguientes: (a) carbohidrato; (b) monosacárido; (c) disacárido.
- 25.58** ¿Cuál es la diferencia entre la  $\alpha$ -glucosa y la  $\beta$ -glucosa? Muestre la condensación de dos moléculas de glucosa para formar un disacárido con un enlace  $\alpha$ ; con un enlace  $\beta$ .
- 25.59** La fórmula estructural de la forma lineal de la galactosa es la siguiente:



- (a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? (b) Dibuje la estructura de la forma anular hexagonal de este azúcar.

- 25.60** La fórmula estructural de la forma lineal de la D-manosa es la siguiente:



- (a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? (b) Dibuje la estructura de la forma anular hexagonal de este azúcar.
- 25.61** ¿Cuál es la fórmula empírica del glucógeno? ¿Cuál es la unidad que constituye la base del polímero glucógeno? ¿Qué forma de enlace une estas unidades monoméricas?
- 25.62** ¿Cuál es la fórmula empírica de la celulosa? ¿Cuál es la unidad que constituye la base del polímero celulosa? ¿Qué forma de enlace une estas unidades monoméricas?

**Ácidos nucleicos**

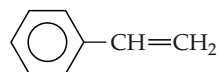
- 25.63** Describa un nucleótido. Dibuje la fórmula estructural del monofosfato de desoxicitidina, análogo del ácido desoxiadénico, en el que la citosina es la base orgánica.
- 25.64** Un nucleósido se compone de una base orgánica del tipo que se muestra en la Sección 25.11, unida a ribosa o desoxirribosa. Dibuje la estructura de la desoxiguanosina, formada a partir de guanina y desoxirribosa.
- 25.65** Empleando fórmulas condensadas, escriba una ecuación química balanceada de la reacción de condensación entre un mol de desoxirribosa y un mol de ácido fosfórico doblemente ionizado,  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

- 25.66** Un nucleótido se hidroliza en condiciones neutras a 1 mol de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y un producto orgánico. El mismo material de partida se hidroliza en condiciones ácidas a timidina y monofosfato de ribosa. Dibuje la estructura de la sustancia desconocida.
- 25.67** Cuando se analizan muestras de DNA de doble cadena, la cantidad de adenina presente es igual a la de timina. De modo análogo, la cantidad de guanina es igual a la de citosina. Explique el significado de estas observaciones.
- 25.68** Imagine un filamento individual de DNA que contiene una sección con la secuencia de bases siguiente: A, C, T, C, G, A. ¿Cuál es la secuencia de bases del filamento complementario?

**Ejercicios adicionales**

- 25.69** Dibuje la fórmula estructural condensada de dos moléculas cuya fórmula sea  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ .
- 25.70** ¿Cuántos isómeros estructurales tiene una cadena de carbono de cinco miembros con un doble enlace? ¿Y una cadena de carbono de seis miembros con dos dobles enlaces?
- 25.71** No se conocen compuestos cíclicos estables con anillos de siete miembros o menos que tengan un enlace de alquino en el anillo. ¿Por qué? ¿Podría un anillo con más átomos de carbono dar cabida a un enlace de alquino? Explique cómo podría tratar de responder esta pregunta con ayuda de modelos moleculares de esferas y palos.
- 25.72** Dibuje las fórmulas estructural condensada y de Lewis combinadas de los isómeros *cis* y *trans* del 2-penteno. ¿Presenta el ciclopenteno isomería *cis-trans*? Explique su respuesta.

- 25.73** ¿Por qué presentan isomería *cis-trans* los alquenos, pero no los alcanos ni los alquinos?
- 25.74** Explique por qué el *trans*-1,2-dicloroetano no tiene momento dipolar, y en cambio el *cis*-1,2-dicloroetano sí lo tiene.
- 25.75** Escriba la fórmula estructural de todos los alcoholes que se le ocurran cuya fórmula empírica sea  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .
- 25.76** ¿Cuántas moléculas de HBr es de esperar que reaccionen con facilidad con cada molécula de estireno?

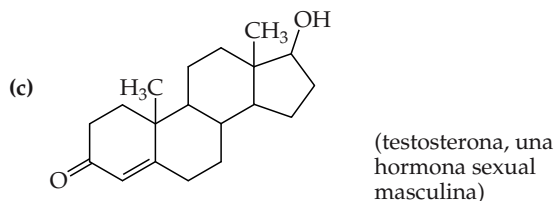
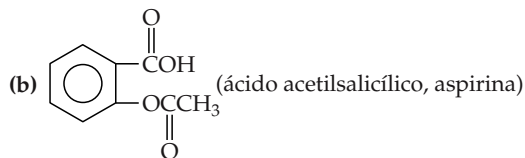


- [25.77]** El dinitrometano,  $(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$ , es una sustancia peligrosamente reactiva que se descompone con facilidad si se

calienta. En cambio, el diclorometano es relativamente poco reactivo. ¿Por qué es tan reactivo el compuesto nitró en comparación con el compuesto cloro? (*Pista:* Considere los números de oxidación de los átomos que intervienen, así como los posibles productos de descomposición.)

**25.78** Identifique los grupos funcionales de las moléculas siguientes:

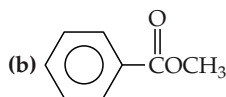
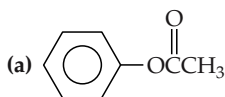
(a)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (un anestésico)



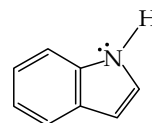
**25.79** Escriba una fórmula estructural condensada de cada uno de los compuestos siguientes: (a) un ácido de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ; (b) una cetona cíclica de fórmula  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ; (c) un compuesto dihidroxilado de fórmula  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ; (d) un éster cíclico de fórmula  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ .

**25.80** Aunque tanto los ácidos carboxílicos como los alcoholes contienen un grupo  $-\text{OH}$ , uno es ácido en agua y el otro no lo es. Explique la diferencia.

**25.81** Escriba las fórmulas condensadas del ácido carboxílico y del alcohol a partir de los cuales se forman los ésteres siguientes:

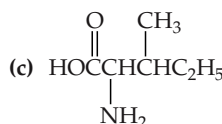
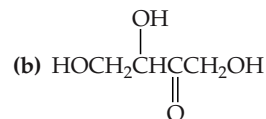


**[25.82]** El indol tiene un olor bastante desagradable a concentraciones altas, pero tiene un agradable olor a flores cuando está muy diluido. Su estructura es la siguiente:



El indol es una molécula plana. El nitrógeno es una base muy débil ( $K_b$  de  $2 \times 10^{-12}$ ). Explique por qué esta información indica que la molécula de indol tiene carácter aromático.

**25.83** Localice los átomos de carbono quirales, en su caso, de cada una de las sustancias siguientes:



**25.84** Dibuje la fórmula estructural condensada de cada uno de los tripéptidos siguientes: (a) Val-Gly-Asp; (b) Phe-Ser-Ala.

**25.85** El glutatión es un tripéptido que se encuentra en casi todas las células vivas. Su hidrólisis parcial da Cys-Gly y Glu-Cys. ¿Cuáles son las estructuras posibles del glutatión?

**25.86** El almidón, el glucógeno y la celulosa son todos ellos polímeros de glucosa. ¿Cuáles son las diferencias estructurales entre ellos?

**25.87** Los monosacáridos se pueden clasificar en términos del número de átomos de carbono (las pentosas tienen cinco carbonos y las hexosas tienen seis) y de acuerdo a si contienen un grupo aldehído (prefijo *aldo-*, como en aldopentosa) o un grupo cetona (prefijo *ceto-*, como en ceto-pentosa). Clasifique la glucosa y la fructosa (Figura 25.26) según estos criterios.

**25.88** Escriba una cadena complementaria de ácidos nucleicos de la cadena siguiente, aplicando el concepto de apareamiento de bases complementarias: GGTACT.

### Ejercicios integradores

**25.89** Explique por qué el punto de ebullición del etanol ( $78^\circ\text{C}$ ) es mucho más alto que el de su isómero, el éter dimetílico ( $-25^\circ\text{C}$ ), y por qué el punto de ebullición del  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ( $-52^\circ\text{C}$ ) está muy por encima del punto de ebullición del  $\text{CF}_4$  ( $-128^\circ\text{C}$ ).

**[25.90]** El análisis elemental de un compuesto orgánico desconocido indica que éste contiene 68.1% de carbono, 13.7% de hidrógeno y 18.2% de oxígeno en masa. El compuesto es ligeramente soluble en agua. Una oxidación cuidadosa lo transforma en un compuesto que se comporta químicamente como una cetona y contiene 69.7% de carbono, 11.7% de hidrógeno y 18.6% de oxígeno en masa. Indique dos o más estructuras razonables del compuesto.

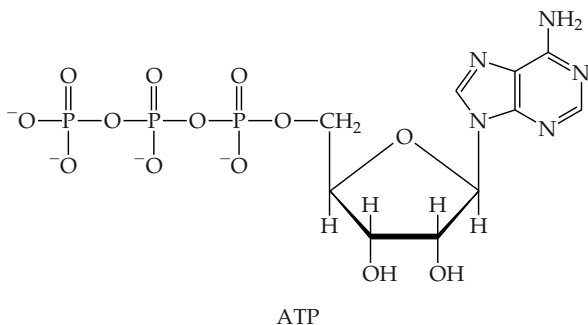
**[25.91]** El análisis de cierto compuesto orgánico indica un contenido de 66.7% de carbono, 11.2% de hidrógeno y 22.2% de oxígeno en masa. El compuesto hierve a  $79.6^\circ\text{C}$ . A  $100^\circ\text{C}$  y 0.970 atm el vapor tiene una densidad de 2.28 g/L. El compuesto tiene un grupo carbonilo y no se puede oxidar a un ácido carboxílico. Sugiera una estructura del compuesto.

**[25.92]** Se encuentra que cierta sustancia desconocida contiene sólo carbono e hidrógeno. Es un líquido que hierve a  $49^\circ\text{C}$  a una presión de 1 atm. Su análisis indica que contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno en masa. A  $100^\circ\text{C}$  y 735 torr el vapor de esta sustancia tiene una densidad de 2.21 g/L. Cuando se disuelve en hexano y se le agrega

agua de bromo, no se produce ninguna reacción. ¿Cuál es la identidad del compuesto desconocido?

**25.93** La energía libre estándar de formación de la glicina sólida es de  $-369 \text{ kJ/mol}$ , en tanto que la de la glicilglicina sólida es de  $-488 \text{ kJ/mol}$ . ¿Cuál es el  $\Delta G^\circ$  de la condensación de glicina para formar glicilglicina?

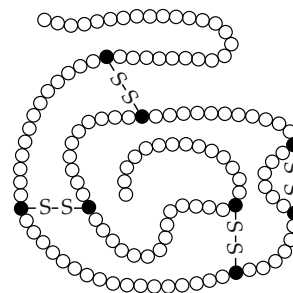
**25.94** Una de las moléculas más importantes de los sistemas bioquímicos es el trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés), cuya estructura es



El ATP es el principal portador de energía bioquímica. Se le considera como un compuesto rico en energía porque la hidrólisis de ATP en difosfato de adenosina (ADP) y fosfato inorgánico es espontánea en condiciones bioquímicas acuosas. **(a)** Escriba una ecuación balanceada de la reacción de ATP con agua para dar ADP e ion fosfato inorgánico. [*Pista:* Las reacciones de hidrólisis son exactamente la inversa de las reacciones de condensación (Sección 22.8).] **(b)** ¿Qué signo es de esperar que tenga el cambio de energía libre de esta reacción? **(c)** El ADP puede continuar hidrolizándose. ¿Cuál sería el producto esperado de esta reacción?

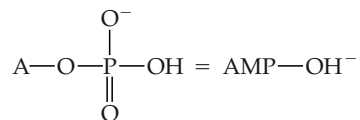
**25.95** Un aminoácido representativo con un grupo amino y un grupo ácido carboxílico, como la alanina (Figura 25.21), puede existir en agua en varias formas iónicas. **(a)** Sugiera las formas del aminoácido a pH bajo y a pH alto. **(b)** Los aminoácidos tienen, según se informa, dos valores de  $pK_a$ , uno en el intervalo de 2 a 3 y el otro en el intervalo de 9 a 10. Por ejemplo, la alanina tiene valores de  $pK_a$  de alrededor de 2.3 y 9.6. Tomando especies como el ácido acético y el amoníaco como modelos, sugiera el origen de los dos valores de  $pK_a$ .

**[25.96]** La proteína ribonucleasa A en su forma nativa, o más estable, está plegada en una forma globular compacta. **(a)** ¿Tiene la forma natural más energía libre o menos que la forma desnaturalizada, en la que la proteína es una cadena extendida? **(b)** ¿Cuál es el signo del cambio de entropía al pasar de la forma desnaturalizada a la forma plegada? **(c)** En la forma plegada la ribonucleasa A tiene cuatro enlaces  $-S-S-$  que actúan como puente entre ciertas partes de la cadena, como se muestra en la figura de abajo. ¿Qué efecto es de esperar que tengan estos cuatro enlazamientos en la energía libre y en la entropía de la forma plegada, en comparación con una estructura plegada hipotética que no tiene los cuatro enlazamientos  $-S-S-$ ? Explique su respuesta. **(d)** Un agente reductor suave convierte los cuatro enlazamientos  $-S-S-$  en ocho enlaces  $-S-H$ . ¿Qué efecto tendría esto en la energía libre y la entropía de la proteína?



Ribonucleasa A natural

**[25.97]** El monoanión del monofosfato de adenosina (AMP, por sus siglas en inglés) es un intermediario en el metabolismo del fosfato:



donde A = adenosina. Si el  $pK_a$  de este anión es de 7.21, ¿cuál es la razón de  $[\text{AMP}-\text{OH}^-]$  a  $[\text{AMP}-\text{O}^{2-}]$  en la sangre a un pH de 7.0?



## Ejercicios con el CD-ROM

- 25.98** Use la actividad **Punto de ebullición (Boiling Point, eCapítulo 25.2)** para graficar los puntos de ebullición de los primeros seis alcanos de cadena lineal (metano, etano, propano, butano, pentano y hexano) y de los alcoholes correspondientes. **(a)** Con respecto a un número dado de átomos de carbono, ¿qué compuesto tiene un punto de ebullición más alto: el alcano o el alcohol? Explique esta observación con base en las fuerzas intermoleculares. **(b)** ¿Aumenta o disminuye la diferencia de punto de ebullición entre un alcano y el alcohol correspondiente a medida que el número de átomos de carbono aumenta? **(c)** Con base en su observación del inciso (b), describa cómo cambia la importancia relativa de los puentes de hidrógeno y de las fuerzas de dispersión de London al aumentar la longitud de la cadena de carbono. ¿Qué tipo de interacción contribuye de modo más significativo a las fuerzas intermoleculares *totales* de las moléculas pequeñas, y cuál a las de las moléculas grandes?
- 25.99** Grafique los puntos de ebullición de al menos cinco alcoholes diferentes y sus aminas correspondientes (ejemplo: *tert*-butanol y *tert*-butilamina) con ayuda de la actividad **Punto de ebullición (Boiling Point, eCapítulo 25.2)**. **(a)** Con base en los puntos de ebullición, ¿cuál grupo funcional (alcohol o amina) parece contribuir de modo más significativo a la formación de puentes de hidrógeno? Explique su respuesta. **(b)** Dibuje estructuras de Lewis de los grupos funcionales alcohol y amina. Use estas estructuras de Lewis para respaldar la conclusión de que un grupo funcional presenta formación de puentes de hidrógeno en grado más significativo que el otro.
- 25.100** Vea el vídeo **Quiralidad (Chirality, eCapítulo 25.7)** y responda la pregunta siguiente. ¿Qué condiciones se requieren para que un carbono de una molécula orgánica sea quiral?
- 25.101** El vídeo **Actividad óptica (Optical Activity, eCapítulo 25.7)** ilustra el comportamiento de las moléculas ópticamente activas. **(a)** ¿Qué condiciones son necesarias para que una molécula orgánica sea ópticamente activa? **(b)** ¿Qué es una *mezcla racémica*, y por qué no hace girar la luz polarizada en un plano? **(c)** ¿Presentan actividad óptica los isómeros *cis* y *trans* del dicloroetano? Explique su respuesta.
- 25.102** El ejercicio 25.53(b) pide el número y las abreviaturas de los tripéptidos que se pueden obtener a partir de los aminoácidos serina y fenilalanina. Con base en información del vídeo **Proteínas y aminoácidos (Proteins and Amino Acids, eCapítulo 25.9)** y de la tabla de fórmulas estructurales de aminoácidos de la figura 25.21, dibuje la estructura de cada uno de los tripéptidos de su respuesta al ejercicio 25.53(b).



## Operaciones Matemáticas

## A.1 Notación exponencial

Los números que se usan en química suelen ser extremadamente grandes o extremadamente pequeños. Esta clase de números se expresa convenientemente de la forma

$$N \times 10^n$$

dónde  $N$  es un número entre 1 y 10, y  $n$  es el exponente. Los siguientes son algunos ejemplos de esta *notación exponencial*, que también se conoce como *notación científica*.

1,200,000 es  $1.2 \times 10^6$  (se lee como "uno punto dos por diez a la sexta potencia")

0.000604 es  $6.04 \times 10^{-4}$  (se lee como "seis punto cero cuatro por diez a la cuarta potencia negativa")

Un exponente positivo, como en el primer ejemplo, nos dice cuántas veces se debe multiplicar un número por 10 para obtener la forma larga del número:

$$1.2 \times 10^6 = 1.2 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \quad (\text{seis dieces}) \\ = 1,200,000$$

También es conveniente pensar en el exponente positivo como en el número de lugares que el punto decimal se debe desplazar a la izquierda para obtener un número mayor que 1 y menor que 10: si se parte de 3450 y se desplaza el punto decimal tres lugares a la izquierda, lo que se obtiene es  $3.45 \times 10^3$ .

De forma análoga, un exponente negativo nos dice cuántas veces es necesario dividir un número entre 10 para obtener la forma larga del número:

$$6.04 \times 10^{-4} = \frac{6.04}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0.000604$$

Es conveniente pensar en el exponente negativo como en el número de lugares que el punto decimal se debe desplazar a la derecha para obtener un número mayor que 1 pero menor que 10: si se parte de 0.0046 y se desplaza el punto decimal tres lugares a la derecha, se obtiene  $4.6 \times 10^{-3}$ .

En el sistema de notación exponencial, con cada desplazamiento del punto decimal a la derecha, el exponente *disminuye* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 48 \times 10^{-4}$$

De modo análogo, con cada desplazamiento del punto decimal a la izquierda, el exponente *aumenta* en 1:

$$4.8 \times 10^{-2} = 0.48 \times 10^{-3}$$

Muchas calculadoras científicas tienen una tecla marcada como EXP o EE, que sirve para capturar números en notación exponencial. Para capturar el número  $5.8 \times 10^3$  en una calculadora de este tipo, la serie de teclas es

$$\boxed{5} \boxed{-} \boxed{8} \boxed{\text{EXP}} \text{ (o } \boxed{\text{EE}} \text{) } \boxed{3}$$

En ciertas calculadoras la pantalla muestra 5.8 y después un espacio seguido de 03, el exponente. En otras, se muestra un 10 pequeño con un exponente de 3.

Para capturar un exponente negativo se usa la tecla marcada como  $\pm/\mp$ . Por ejemplo, para capturar el número  $8.6 \times 10^{-5}$ , la serie de teclas es

$$\boxed{8} \boxed{\cdot} \boxed{6} \boxed{\text{EXP}} \boxed{\pm/\mp} \boxed{5}$$

Al capturar un número en notación exponencial, no digite el 10 si su calculadora tiene el botón EXP/EE.

Cuando se trabaja con exponentes, es importante recordar que  $10^0 = 1$ . Las reglas siguientes son útiles para efectuar cálculos con exponentes.

- 1. Adición y sustracción** Para sumar o restar números expresados en notación exponencial, las potencias de 10 deben ser las mismas.

$$\begin{aligned} (5.22 \times 10^4) + (3.21 \times 10^5) &= (3.22 \times 10^5) + (3.21 \times 10^5) \\ &= 5.25 \times 10^5 \quad (3 \text{ cifras significativas}) \\ &= 5.25 \times 10^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (6.25 \times 10^{-2}) - (5.77 \times 10^{-3}) &= (6.25 \times 10^{-2}) - (0.577 \times 10^{-2}) \\ &= 5.67 \times 10^{-2} \quad (3 \text{ cifras significativas}) \end{aligned}$$

Cuando se usa una calculadora para sumar o restar, no es necesario cuidar que los números tengan los mismos exponentes, porque la calculadora se ocupa automáticamente de esta cuestión.

- 2. Multiplicación y división** Cuando se multiplican números expresados en notación exponencial, los exponentes se suman; cuando se dividen números expresados en notación exponencial, el exponente del denominador se resta del exponente del numerador.

$$\begin{aligned} (5.4 \times 10^2)(2.1 \times 10^3) &= (5.4)(2.1) \times 10^{2+3} \\ &= 11 \times 10^5 \\ &= 1.1 \times 10^6 \\ (1.2 \times 10^5)(3.22 \times 10^{-3}) &= (1.2)(3.22) \times 10^{5-3} = 3.9 \times 10^2 \\ \frac{3.2 \times 10^6}{6.5 \times 10^2} &= \frac{3.2}{6.5} \times 10^{6-2} = 0.49 \times 10^4 = 4.9 \times 10^3 \\ \frac{3.7 \times 10^7}{8.5 \times 10^{-2}} &= \frac{3.7}{8.5} \times 10^{7-(-2)} = 0.67 \times 10^9 = 6.7 \times 10^8 \end{aligned}$$

- 3. Potencias y raíces** Cuando se elevan a una potencia números expresados en notación exponencial, los exponentes se multiplican por la potencia. Cuando se extraen las raíces de números expresados en notación exponencial, los exponentes se dividen entre la raíz.

$$\begin{aligned} (1.2 \times 10^3)^3 &= (1.2)^3 \times 10^{3 \times 3} \\ &= 1.7 \times 10^9 \\ \sqrt[3]{2.5 \times 10^9} &= \sqrt[3]{2.5} \times 10^{9/3} \\ &= 1.3 \times 10^3 \end{aligned}$$

Por lo regular, las calculadoras científicas tienen teclas marcadas como  $x^2$  y  $\sqrt{x}$  para elevar al cuadrado y extraer la raíz cuadrada de un número, respectivamente. Para obtener potencias o raíces de orden superior, muchas calculadoras tienen teclas  $x^y$  y  $\sqrt[y]{x}$  (o INV  $x^y$ ). Por ejemplo, para efectuar la operación  $\sqrt[3]{2.5 \times 10^{-4}}$  en una calculadora de este tipo, se captura  $2.5 \times 10^{-4}$ , se oprime la tecla  $\sqrt[y]{x}$  (o las teclas INV y luego  $x^y$ ), se captura la raíz, 3, y finalmente se oprime  $=$ . El resultado es  $9.1 \times 10^{-2}$ .

**EJERCICIO TIPO 1**

Efectúe las operaciones siguientes usando su calculadora cuando sea posible.

(a) Escriba el número 0.0054 en la notación exponencial normal.

(b)  $(5.0 \times 10^{-2}) + (4.7 \times 10^{-2})$

(c)  $(5.98 \times 10^{12})(2.77 \times 10^{-5})$

(d)  $\sqrt[4]{1.75 \times 10^{-12}}$

**Solución** (a) Puesto que se desplaza el punto decimal tres lugares a la derecha para convertir 0.0054 en 5.4, el exponente es  $-3$ .

$$5.4 \times 10^{-3}$$

Por lo general, las calculadoras científicas pueden convertir números a notación exponencial mediante una o dos teclas. Consulte su manual de instrucciones para saber cómo se hace esta operación en su calculadora.

(b) Para sumar estos números manualmente, es necesario convertirlos al mismo exponente.

$$(5.0 \times 10^{-2}) + (0.47 \times 10^{-2}) = (5.0 + 0.47) \times 10^{-2} = 5.5 \times 10^{-2}$$

(Adviértase que el resultado tiene sólo dos cifras significativas.) Para efectuar esta operación en una calculadora, se captura el primer número, se oprime la tecla  $+$ , se captura el segundo número y se oprime la tecla  $=$ .

(c) Si se efectúa esta operación manualmente, se tiene

$$(5.98 \times 2.77) \times 10^{12-5} = 16.6 \times 10^7 = 1.66 \times 10^8$$

En una calculadora científica, se captura  $5.98 \times 10^{12}$ , se oprime la tecla  $\times$ , se captura  $2.77 \times 10^{-5}$  y se oprime la tecla  $=$ .

(d) Para efectuar esta operación en una calculadora, se captura el número, se oprime la tecla  $\sqrt[4]{\phantom{x}}$  (o las teclas  $[N\sqrt{y}]$  y  $[y^x]$ ), se captura 4 y se oprime la tecla  $=$ . El resultado es  $1.15 \times 10^{-3}$ .

**EJERCICIO DE APLICACIÓN**

Efectúe las operaciones siguientes. (a) Escriba 67 000 en notación exponencial, mostrando dos cifras significativas. (b)  $(3.378 \times 10^{-7}) - (4.97 \times 10^{-8})$ ; (c)  $(1.84 \times 10^{13}) / (7.45 \times 10^{-2})$ ; (d)  $(6.67 \times 10^{-4})^3$ .

**Respuestas:** (a)  $6.7 \times 10^4$ ; (b)  $3.328 \times 10^{-7}$ ; (c)  $2.47 \times 10^{15}$ ; (d)  $2.97 \times 10^{-12}$

## A.2 Logaritmos

### Logaritmos comunes

El logaritmo común, o de base 10 (se abrevia  $\log$ ) de cualquier número es la potencia a la que se debe elevar 10 para igualar el número. Por ejemplo, el logaritmo común de 1000 (se escribe  $\log 1000$ ) es 3, porque al elevar 10 a la tercera potencia se obtiene 1000.

$$10^3 = 1000, \text{ por tanto, } \log 1000 = 3$$

Otros ejemplos son:

$$\log 10^5 = 5$$

$$\log 1 = 0 \quad (\text{Recuerde que } 10^0 = 1)$$

$$\log 10^{-2} = -2$$

En estos ejemplos el logaritmo común se obtiene por inspección. Sin embargo, no es posible obtener el logaritmo de un número como 31.25 por inspección. El logaritmo de 31.25 es el número  $x$  que satisface la relación siguiente:

$$10^x = 31.25$$

Casi todas las calculadoras electrónicas tienen una tecla marcada como LOG, que sirve para obtener logaritmos. Por ejemplo, el valor de  $\log 31.25$  se obtiene capturando 31.25 y oprimiendo la tecla LOG. Se obtiene el resultado siguiente:

$$\log 31.25 = 1.4949$$

Adviértase que  $31.25$  es mayor que  $10$  ( $10^1$ ) y menor que  $100$  ( $10^2$ ). El valor de  $\log 31.25$  está, por consiguiente, entre  $\log 10$  y  $\log 100$ , esto es, entre  $1$  y  $2$ .

### Cifras significativas y logaritmos comunes

En el caso del logaritmo común de una cantidad medida, el número de dígitos que siguen al punto decimal es igual al número de cifras significativas del número original. Por ejemplo, si  $23.5$  es una cantidad medida (tres cifras significativas), entonces  $\log 23.5 = 1.371$  (tres cifras significativas después del punto decimal).

### Antilogaritmos

El procedimiento que consiste en determinar el número que corresponde a un cierto logaritmo se conoce como obtener un *antilogaritmo*. Es el inverso de obtener un logaritmo. Por ejemplo, vimos antes que  $\log 23.5 = 1.371$ . Esto significa que el antilogaritmo de  $1.371$  es igual a  $23.5$ .

$$\begin{aligned}\log 23.5 &= 1.371 \\ \text{antilog } 1.371 &= 23.5\end{aligned}$$

El proceso de obtener el antilogaritmo de un número es equivalente a elevar  $10$  a una potencia igual a ese número.

$$\text{antilog } 1.371 = 10^{1.371} = 23.5$$

Muchas calculadoras tienen una tecla marcada como  $10^x$ , que permite obtener antilogaritmos directamente. En otras, es necesario oprimir la tecla marcada como INV (do *inverso*) y después la tecla LOG.

### Logaritmos naturales

Los logaritmos basados en el número  $e$  se llaman logaritmos naturales, o de base  $e$  (se abrevian  $\ln$ ). El logaritmo natural de un número es la potencia a la que se debe elevar  $e$  (cuyo valor es  $2.71828\dots$ ). Por ejemplo, el logaritmo natural de  $10$  es igual a  $2.303$ .

$$e^{2.303} = 10; \text{ por tanto, } \ln 10 = 2.303$$

Es probable que su calculadora tenga una tecla marcada como LN, que permite obtener logaritmos naturales. Por ejemplo, para obtener el logaritmo natural de  $46.8$ , se captura  $46.8$  y se oprime la tecla LN.

$$\ln 46.8 = 3.846$$

El antilogaritmo natural de un número es  $e$  elevado a una potencia igual a ese número. Si su calculadora permite calcular logaritmos naturales, también puede calcular antilogaritmos naturales directamente. En algunas calculadoras hay una tecla de  $e^x$  que permite calcular directamente los antilogaritmos; en otras, será necesario oprimir primero la tecla INV y después la tecla LN. Por ejemplo, el antilogaritmo natural de  $1.679$  está dado por

$$\text{Antilogaritmo natural de } 1.679 = e^{1.679} = 5.36$$

La relación entre los logaritmos comunes y los naturales es la siguiente:

$$\ln a = 2.303 \log a$$

Adviértase que el factor que relaciona a los dos,  $2.303$ , es el logaritmo natural de  $10$ , que ya hemos calculado.

### Operaciones matemáticas con logaritmos

Puesto que los logaritmos son exponentes, las operaciones matemáticas en las que intervienen logaritmos siguen las reglas para el uso de exponentes. Por ejemplo, el producto de  $z^a$  por  $z^b$  (donde  $z$  es cualquier número) está dado por

$$z^a \cdot z^b = z^{(a+b)}$$

De modo análogo, el logaritmo (ya sea común o natural) de un producto es igual a la suma de los logaritmos de los números individuales.

$$\log ab = \log a + \log b \quad \ln ab = \ln a + \ln b$$

En el caso del logaritmo de un cociente,

$$\log (a/b) = \log a - \log b \quad \ln (a/b) = \ln a - \ln b$$

Con base en las propiedades de los exponentes se pueden deducir las reglas aplicables al logaritmo de un número elevado a cierta potencia.

$$\begin{aligned} \log a^n &= n \log a & \ln a^n &= n \ln a \\ \log a^{1/n} &= (1/n) \log a & \ln a^{1/n} &= (1/n) \ln a \end{aligned}$$

### Problemas de pH

Uno de los usos más frecuentes de los logaritmos comunes en química general se da en la resolución de problemas de pH. El pH se define como  $-\log[\text{H}^+]$ , donde  $[\text{H}^+]$  es la concentración de los hidrógenos de una solución (Sección 16.4). El siguiente ejercicio tipo ilustra esta aplicación.

#### EJERCICIO TIPO 2

- (a) ¿Cuál es el pH de una disolución cuya concentración de ion hidrógeno es de 0.015 M?  
 (b) Si el pH de una disolución es de 3.80, ¿cuál es su concentración de ion hidrógeno?

**Solución** (a) Se da el valor de  $[\text{H}^+]$ . Se usa la tecla LOG de la calculadora para obtener el valor de  $\log[\text{H}^+]$ . El pH se obtiene cambiando el signo del valor obtenido. (Cérrase de cambiar el signo después de obtener el logaritmo.)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 0.015 \\ \log [\text{H}^+] &= -1.82 \quad (2 \text{ cifras significativas}) \\ \text{pH} &= -(-1.82) = 1.82 \end{aligned}$$

(b) Para obtener la concentración de ion hidrógeno cuando se tiene el pH, se debe obtener el antilogaritmo de  $-\text{pH}$ .

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] = 3.80 \\ \log [\text{H}^+] &= -3.80 \\ [\text{H}^+] &= \text{antilog}(-3.80) = 10^{-3.80} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

#### EJERCICIO DE APLICACIÓN

Efectúe las siguientes operaciones: (a)  $\log(2.5 \times 10^{-7})$ ; (b)  $\ln 32.7$ ; (c)  $\text{antilog } -3.47$ ; (d)  $e^{-1.25}$ .  
**Respuestas:** (a)  $-4.60$ ; (b)  $3.487$ ; (c)  $3.4 \times 10^{-4}$ ; (d)  $1.5 \times 10^{-1}$

## A.3 Ecuaciones cuadráticas

Una ecuación algebraica de la forma  $ax^2 + bx + c = 0$  es una *ecuación cuadrática*. Las dos soluciones de una ecuación de este tipo están dadas por la *fórmula cuadrática*:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

#### EJERCICIO TIPO 3

Encuentre los valores de  $x$  que satisfacen la ecuación  $2x^2 + 4x = 1$ .

**Solución** Para despejar  $x$  de la ecuación dada, primero es necesario expresar ésta en la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

para después aplicar la fórmula cuadrática. Si

$$2x^2 + 4x = 1$$

entonces:

$$2x^2 + 4x - 1 = 0$$

Aplicando la fórmula cuadrática, donde  $a = 2$ ,  $b = -4$  y  $c = -1$ , se tiene lo siguiente:

$$x = \frac{-4 \pm \sqrt{(4)(4) - 4(2)(-1)}}{2(2)}$$

$$= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \frac{-4 \pm 4,899}{4}$$

Las dos soluciones son:

$$x = \frac{0,899}{4} = 0,225 \quad \text{y} \quad x = \frac{-8,899}{4} = -2,225$$

En los problemas químicos la solución negativa suele no tener un significado físico, y sólo se utiliza la respuesta positiva.

## A.4 Gráficas

En muchos casos la forma más clara de representar la relación entre dos variables consiste en graficar éstas. Por lo regular, la variable que se modifica experimentalmente, conocida como la *variable independiente*, se muestra a lo largo del eje horizontal (eje de las  $x$ ). La variable que responde al cambio de la variable independiente, llamada *variable dependiente*, se muestra entonces a lo largo del eje vertical (eje de las  $y$ ). Por ejemplo, considérese un experimento en el que se hace variar la temperatura de un gas encerrado y se mide su presión. La variable independiente es la temperatura, y la variable dependiente es la presión. Los datos que se muestran en la tabla 1 se obtienen por medio de este experimento. Estos datos se muestran gráficamente en la figura 1. La relación entre la temperatura y la presión es lineal. La ecuación de cualquier línea recta tiene la forma

$$y = mx + b$$

donde  $m$  es la pendiente de la recta, y  $b$  la intersección con el eje de las  $y$ . En el caso de la figura 1, se puede afirmar que la relación entre la temperatura y la presión adopta la forma siguiente:

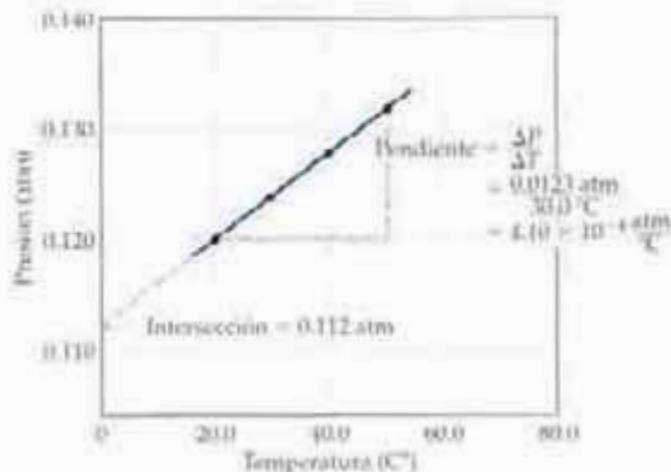
$$P = mT + b$$

donde  $P$  es la presión en atm y  $T$  la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ . Como se muestra en la figura 1, la pendiente es  $4,10 \times 10^{-4} \text{ atm}/^{\circ}\text{C}$ , y la intersección (el punto donde la recta cruza el eje de las  $y$ ) es 0,112 atm. Por tanto, la ecuación de la recta es:

$$P = \left(4,10 \times 10^{-4} \frac{\text{atm}}{^{\circ}\text{C}}\right)T + 0,112 \text{ atm}$$

**TABLA 1** Interrelación entre presión y temperatura

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Presión (atm)
20,0	0,120
30,0	0,124
40,0	0,128
50,0	0,132



◀ Figura 1

# Apéndice B

## Propiedades del agua

Densidad: 0.99987 g/mL a 0°C  
 1.00000 g/mL a 4°C  
 0.99707 g/mL a 25°C  
 0.95838 g/mL a 100°C

Calor de fusión: 6.008 kJ/mol a 0°C

Calor de vaporización: 44.04 kJ/mol a 0°C  
 44.02 kJ/mol a 25°C  
 40.67 kJ/mol a 100°C

Constante del producto iónico,  $K_w$ :  $1.14 \times 10^{-15}$  a 0°C  
 $1.01 \times 10^{-14}$  a 25°C  
 $5.47 \times 10^{-14}$  a 50°C

Calor específico: Hielo (-3°C) — 2.092 J/g·K  
 Agua a 14.5°C — 4.184 J/g·K  
 Vapor de agua (100°C) — 1.841 J/g·K

Presión de vapor (torr)							
T(°C)	P	T(°C)	P	T(°C)	P	T(°C)	P
0	4.58	21	18.65	35	42.2	42	567.0
5	6.54	22	19.83	40	55.3	94	610.9
10	9.21	23	21.07	45	71.9	96	657.6
12	10.52	24	22.38	50	92.5	98	707.3
14	11.99	25	23.76	55	118.0	100	760.0
16	13.63	26	25.21	60	149.4	102	815.9
17	14.53	27	26.74	65	187.5	104	875.1
18	15.48	28	28.35	70	233.7	106	937.9
19	16.46	29	30.04	80	355.1	108	1004.4
20	17.54	30	31.82	90	525.8	110	1074.6

# Apéndice C

## Magnitudes termodinámicas de una selección de sustancias a 298.15 K (25°C)

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)	Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)
<b>Aluminio</b>				Cl <sub>2</sub> (grafito)	0	0	5.69
Al(s)	0	0	28.32	CCl <sub>4</sub> (g)	-106.7	-64.0	309.4
AlCl <sub>3</sub> (l)	-705.0	-630.0	109.3	CCl <sub>4</sub> (l)	-139.3	-68.6	214.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1669.8	-1576.5	51.00	CF <sub>4</sub> (g)	-679.9	-635.1	262.3
<b>Azufre</b>				CH <sub>4</sub> (g)	-74.6	-50.5	186.3
S <sub>8</sub> (rémnico)	0	0	31.88	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226.7	209.2	200.8
S <sub>8</sub> (g)	102.3	49.7	430.9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.30	68.11	219.1
SO <sub>2</sub> (g)	-296.9	-300.1	248.5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	-32.89	229.5
SO <sub>3</sub> (g)	-395.2	-370.4	256.2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.85	-23.17	269.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ac)	-909.3	-744.5	20.1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-124.73	-15.71	310.0
SOCl <sub>2</sub> (l)	-245.6	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (l)	-147.6	-15.0	231.0
H <sub>2</sub> S(g)	-20.17	-33.01	205.6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	82.9	129.7	269.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ac)	-909.3	-744.5	20.1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49.0	124.5	172.8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-814.0	-699.9	156.1	CH <sub>3</sub> OH(g)	-201.2	-161.9	237.6
<b>Bario</b>				CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.6	-166.23	176.8
Ba(s)	0	0	63.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(g)	-235.1	-168.5	282.7
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1216.3	-1137.6	112.1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.7	-174.76	160.7
BaO(s)	-553.5	-525.1	70.42	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1273.02	-910.4	212.1
<b>Berilio</b>				CO(g)	-110.5	-137.2	197.9
Be(s)	0	0	9.44	CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	-394.4	213.6
BeO(s)	-608.4	-579.1	13.77	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (l)	-487.0	-392.4	159.8
Be(OH) <sub>2</sub> (s)	-908.8	-817.9	50.21	<b>Cesio</b>			
<b>Bromo</b>				Ce(s)	76.50	49.53	175.6
Br(g)	111.8	82.36	174.9	Ce(l)	2.09	0.03	92.07
Br <sup>-</sup> (ac)	-120.9	-102.8	80.71	Ce(s)	0	0	85.15
Br <sub>2</sub> (g)	30.71	3.14	245.3	CeCl <sub>3</sub> (s)	-412.8	-414.4	101.2
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152.3	<b>Cromo</b>			
HBr(g)	-36.23	-53.22	198.49	Cr(g)	121.7	105.7	165.2
<b>Calcio</b>				Cr <sup>+</sup> (ac)	-167.2	-131.2	56.5
Ca(s)	0	0	41.4	Cr <sub>2</sub> (g)	0	0	222.96
CaCO <sub>3</sub> (s, calcita)	-1207.1	-1128.76	92.88	HCrO <sub>4</sub> (ac)	-167.2	-131.2	56.5
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.8	-748.1	104.6	HCl(g)	-92.30	-49.27	186.69
CaF <sub>2</sub> (s)	-1219.6	-1167.3	68.97	<b>Cobalto</b>			
CaO(s)	-635.5	-604.17	39.75	Co(g)	439	393	179
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.2	-696.5	83.4	Co(s)	0	0	28.4
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1434.0	-1321.8	106.7	<b>Cobre</b>			
<b>Carbono</b>				Cu(g)	336.4	296.6	166.3
C(s)	718.4	672.9	158.0	Cu(s)	0	0	33.30
C(s, diamante)	1.88	2.84	2.43	CuCl <sub>2</sub> (s)	-205.9	-161.7	108.1
				CuO(s)	-156.1	-128.3	42.59
				Cu <sub>2</sub> O(s)	-170.7	-147.9	92.36



Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)	Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)
<b>Cromo</b>				<b>Litio</b>			
Cr(g)	397.5	332.6	174.2	Li(g)	159.3	126.6	138.8
Cr(s)	0	0	23.6	Li(s)	0	0	29.09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1139.7	-1056.1	81.2	Li <sup>+</sup> (ac)	-278.5	-273.4	12.2
<b>Escandio</b>							
Sc(g)	377.8	336.1	174.7				
Sc(s)	0	0	34.6				
<b>Estroncio</b>							
SrO(s)	-592.0	-561.9	54.9				
Sr(g)	164.4	110.0	164.6				
<b>Fluor</b>							
F(g)	80.0	61.9	158.7				
F <sub>2</sub> (g)	-32.6	-278.8	-13.8				
F <sub>2</sub> (l)	0	0	202.7				
HF(g)	-268.61	-270.70	173.51				
<b>Fósforo</b>							
P(g)	316.4	280.0	163.2				
P(s)	144.3	103.7	218.1				
P <sub>4</sub> (g)	58.9	24.4	280				
P <sub>4</sub> (s, rojo)	-17.46	-17.03	22.85				
P <sub>4</sub> (s, blanco)	0	0	41.08				
PCl <sub>3</sub> (g)	-288.07	-269.6	311.7				
PCl <sub>3</sub> (l)	-319.6	-272.4	217				
PF <sub>3</sub> (g)	-1594.1	-1520.7	300.8				
PH <sub>3</sub> (g)	5.4	13.4	210.2				
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1640.1	—	—				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	-2940.1	-2675.2	228.9				
POCl <sub>3</sub> (g)	-542.2	-502.5	334				
POCl <sub>3</sub> (l)	-597.0	-520.9	222				
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ac)	-1288.3	-1142.6	158.2				
<b>Hidrógeno</b>							
H(g)	217.94	203.26	114.60				
H <sup>+</sup> (ac)	0	0	0				
H <sup>+</sup> (g)	1536.2	1517.0	108.9				
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130.68				
<b>Hierro</b>							
Fe(g)	415.3	369.8	180.5				
Fe(s)	0	0	27.15				
Fe <sup>2+</sup> (ac)	-87.66	-84.93	113.4				
Fe <sup>2+</sup> (g)	-47.69	-10.51	203.3				
FeCl <sub>2</sub> (s)	-341.8	-302.3	117.9				
FeCl <sub>3</sub> (s)	-400	-334	123				
FeO(s)	-271.9	-255.2	60.75				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-822.16	-740.98	89.96				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1117.1	-1014.2	146.4				
FeS <sub>2</sub> (s)	-171.5	-160.1	52.92				
<b>Litio</b>							
Li(g)	159.3	126.6	138.8				
Li(s)	0	0	29.09				
Li <sup>+</sup> (ac)	-278.5	-273.4	12.2				
				<b>Magnesio</b>			
				Mg(g)	147.1	112.5	148.6
				Mg(s)	0	0	32.51
				MgCl <sub>2</sub> (s)	-641.6	-592.1	89.6
				MgO(s)	-601.8	-569.6	26.8
				Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.7	-833.7	63.24
				<b>Manganeso</b>			
				Mn(g)	280.7	238.5	173.6
				Mn(s)	0	0	32.0
				MnCl <sub>2</sub> (s)	-385.2	-362.6	50.7
				MnO <sub>2</sub> (s)	-519.6	-464.8	53.14
				MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ac)	-541.4	-447.2	191.2
				<b>Mercurio</b>			
				Hg(g)	60.83	31.76	174.69
				Hg(l)	0	0	77.40
				HgCl <sub>2</sub> (s)	-230.1	-194.0	144.5
				Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-264.9	-210.5	192.5
				<b>Níquel</b>			
				Ni(g)	429.7	384.5	182.1
				Ni(s)	0	0	29.9
				NiCl <sub>2</sub> (s)	-333.3	-259.0	97.65
				NiO(s)	-239.7	-211.7	37.99
				<b>Nitrógeno</b>			
				N(g)	472.7	455.5	153.3
				N <sub>2</sub> (g)	0	0	191.50
				NH <sub>3</sub> (g)	-80.29	-26.50	111.3
				NH <sub>3</sub> (l)	-46.19	-16.66	192.5
				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ac)	-132.5	-79.31	113.4
				N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	95.40	196.4	238.5
				NH <sub>4</sub> CN(s)	0.0	—	—
				NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314.4	-203.0	94.6
				NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-365.6	-184.0	191
				NO(g)	90.37	86.71	210.62
				NO <sub>2</sub> (g)	33.84	51.84	240.45
				N <sub>2</sub> O(g)	81.6	103.59	220.0
				N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.66	98.28	304.3
				NOCl(g)	52.6	66.3	264
				HNO <sub>2</sub> (ac)	-206.6	-110.5	146
				HNO <sub>3</sub> (g)	-134.3	-73.94	266.4
				<b>Oxígeno</b>			
				O <sub>2</sub> (g)	-247.5	230.1	161.0
				O <sub>3</sub> (g)	0	0	205.0
				O <sub>3</sub> (l)	142.3	163.4	237.6
				OH <sup>-</sup> (ac)	-230.0	-157.3	-10.7
				H <sub>2</sub> O(g)	-241.82	-228.57	188.83
				H <sub>2</sub> O(l)	-285.83	-237.13	69.91
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	-136.10	-105.48	232.9
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.8	-120.4	109.6

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)	Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)
<b>Plata</b>				$\text{SnCl}_4(l)$	-640.1	-572.8	259.3
$\text{Ag}(s)$	0	0	42.55	$\text{SiO}_2(s, \text{cuarzo})$	-910.9	-856.5	41.84
$\text{Ag}^+(ac)$	105.90	77.11	73.93	<b>Sodio</b>			
$\text{AgCl}(s)$	-127.0	-109.70	96.31	$\text{Na}(g)$	107.2	77.3	153.7
$\text{Ag}_2\text{O}(s)$	-31.05	-11.20	121.3	$\text{Na}(s)$	0	0	51.45
$\text{AgNO}_3(s)$	-124.4	-33.41	140.9	$\text{Na}^+(ac)$	-240.1	-261.9	59.0
<b>Plomo</b>				$\text{Na}^+(g)$	609.3	574.3	148.0
$\text{Pb}(s)$	0	0	65.85	$\text{NaBr}(ac)$	-360.6	-364.7	141.00
$\text{PbBr}_2(s)$	-277.4	-260.7	161	$\text{NaBr}(s)$	-361.4	-349.3	86.82
$\text{PbCO}_3(s)$	-699.1	-625.5	131.0	$\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$	-1130.9	-1047.7	156.0
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac)$	-421.3	-246.9	303.3	$\text{NaCl}(ac)$	-407.1	-393.0	115.5
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(s)$	-451.9	—	—	$\text{NaCl}(g)$	-181.4	-201.3	229.8
$\text{PbO}(s)$	-217.3	-187.9	68.70	$\text{NaCl}(s)$	-410.9	-384.0	72.33
<b>Potasio</b>				$\text{NaHCO}_3(s)$	-947.7	-851.8	102.1
$\text{K}(s)$	89.99	61.17	160.2	$\text{NaNO}_3(ac)$	-446.2	-372.4	207
$\text{K}(s)$	0	0	64.67	$\text{NaNO}_3(s)$	-467.9	-367.0	116.5
$\text{KCl}(s)$	-435.9	-408.2	82.7	$\text{NaOH}(ac)$	-469.6	-419.2	49.8
$\text{KClO}_3(s)$	-391.2	-289.9	143.0	$\text{NaOH}(s)$	-425.6	-379.5	64.46
$\text{KClO}_3(ac)$	-349.5	-284.9	265.7	<b>Titania</b>			
$\text{K}_2\text{CO}_3(s)$	-1150.18	-1064.58	155.44	$\text{Ti}(s)$	0	0	30.76
$\text{KNO}_3(s)$	-492.70	-393.13	288.1	$\text{TiCl}_4(g)$	-763.2	-726.8	354.0
$\text{K}_2\text{O}(s)$	-363.2	-322.1	94.14	$\text{TiCl}_4(l)$	-804.2	-728.1	221.9
$\text{KO}_2(s)$	-281.5	-240.6	122.5	$\text{TiO}_2(s)$	-944.7	-889.4	50.29
$\text{K}_2\text{O}_2(s)$	-495.8	-429.8	113.0	<b>Vanadio</b>			
$\text{KOH}(s)$	-424.7	-378.9	78.91	$\text{V}(g)$	514.2	453.1	182.2
$\text{KOH}(ac)$	-482.4	-440.5	91.6	$\text{V}(s)$	0	0	28.9
<b>Rubidio</b>				<b>Yodo</b>			
$\text{Rb}(g)$	85.8	55.8	170.0	$\text{I}(g)$	106.60	70.16	180.66
$\text{Rb}(s)$	0	0	76.78	$\text{I}^-(ac)$	-55.19	-51.57	111.3
$\text{RbCl}(s)$	-430.5	-412.0	92	$\text{I}_2(g)$	62.25	19.37	260.57
$\text{RbClO}_4(s)$	-392.4	-292.0	152	$\text{I}_2(s)$	0	0	116.73
<b>Selenio</b>				$\text{IH}(g)$	-25.94	1.30	266.3
$\text{H}_2\text{Se}(g)$	29.7	15.9	219.0	<b>Zinc</b>			
<b>Silicio</b>				$\text{Zn}(g)$	130.7	95.2	160.9
$\text{Si}(g)$	368.2	323.9	167.8	$\text{Zn}(s)$	0	0	41.63
$\text{Si}(s)$	0	0	18.7	$\text{ZnCl}_2(s)$	-415.1	-369.4	111.5
$\text{SiCl}_4(g)$	-73.22	-70.85	16.61	$\text{ZnO}(s)$	-348.0	-318.2	43.9

# Apéndice D

## Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas

**TABLA 1** Constantes de disociación de ácidos a 25°C

Nombre	Fórmula	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Acético	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-5}$		
Arsénico	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5.6 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^{-12}$
Arsenioso	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$5.1 \times 10^{-10}$		
Ascórbico	$\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$	$8.0 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$	
Benzoico	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	$6.3 \times 10^{-5}$		
Bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$5.8 \times 10^{-10}$		
Butanoico	$\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-5}$		
Carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-11}$	
Cianhídrico	$\text{HCN}$	$4.9 \times 10^{-10}$		
Ciánico	$\text{HCNO}$	$3.5 \times 10^{-4}$		
Cítrico	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$	$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Clovoacético	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}$	$1.4 \times 10^{-1}$		
Cloroso	$\text{HClO}_2$	$1.1 \times 10^{-2}$		
Fenol	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$	$1.3 \times 10^{-10}$		
Fluorhídrico	$\text{HF}$	$6.8 \times 10^{-4}$		
Fórmico	$\text{HCHO}_2$	$1.8 \times 10^{-4}$		
Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Hidrazoico	$\text{HN}_3$	$1.9 \times 10^{-5}$		
Hidrogenocromato, ion	$\text{HCrO}_4^-$	$3.0 \times 10^{-5}$		
Hidrogenoseleniato, ion	$\text{HSeO}_4^-$	$2.2 \times 10^{-2}$		
Hipobromoso	$\text{HBrO}$	$2.5 \times 10^{-4}$		
Hipocloroso	$\text{HClO}$	$3.0 \times 10^{-8}$		
Hipoyodoso	$\text{HIO}$	$2.3 \times 10^{-11}$		
Láctico	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	$1.4 \times 10^{-4}$		
Malónico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-6}$	
Nitroso	$\text{HNO}_2$	$4.5 \times 10^{-4}$		
Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	
Paraperiódico	$\text{H}_5\text{IO}_6$	$2.8 \times 10^{-2}$	$5.3 \times 10^{-4}$	
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-12}$		
Pirofosfórico	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$3.0 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-5}$	
Propiónico	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-5}$		
Selenioso	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	$2.3 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-9}$	
Sulfhídrico	$\text{H}_2\text{S}$	$9.5 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-14}$	
Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido fuerte	$1.2 \times 10^{-2}$	
Sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.7 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-7}$	
Tartárico	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$1.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-5}$	
Yódico	$\text{HIO}_3$	$1.7 \times 10^{-4}$		

TABLA 2 Constantes de disociación de bases a 25°C

Nombre	Fórmula	$K_b$
Amoniaco	$\text{NH}_3$	$1.8 \times 10^{-5}$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4.3 \times 10^{-10}$
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5.4 \times 10^{-4}$
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6.4 \times 10^{-4}$
Hidracina	$\text{H}_2\text{NNH}_2$	$1.3 \times 10^{-6}$
Hidroxilamina	$\text{HONH}_2$	$1.1 \times 10^{-6}$
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4.4 \times 10^{-4}$
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1.7 \times 10^{-9}$
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6.4 \times 10^{-5}$

TABLA 3 Constantes de producto de solubilidad de compuestos a 25°C

Nombre	Fórmula	$K_{ps}$	Nombre	Fórmula	$K_{ps}$
Bromato de plata	$\text{AgBrO}_3$	$5.5 \times 10^{-7}$	Hidróxido de calcio	$\text{Ca(OH)}_2$	$6.5 \times 10^{-6}$
Bromuro de cobre(I)	$\text{CuBr}$	$5.3 \times 10^{-9}$	Hidróxido de cobalto(II)	$\text{Co(OH)}_2$	$1.3 \times 10^{-15}$
Bromuro de plata	$\text{AgBr}$	$5.0 \times 10^{-13}$	Hidróxido de cobre(II)	$\text{Cu(OH)}_2$	$1.8 \times 10^{-20}$
Carbonato de bario	$\text{BaCO}_3$	$3.0 \times 10^{-9}$	Hidróxido de cromo(III)	$\text{Cr(OH)}_3$	$1.6 \times 10^{-30}$
Carbonato de cadmio	$\text{CdCO}_3$	$1.8 \times 10^{-14}$	Hidróxido de hierro(II)	$\text{Fe(OH)}_2$	$7.9 \times 10^{-16}$
Carbonato de calcio (calcita)	$\text{CaCO}_3$	$4.5 \times 10^{-9}$	Hidróxido de magnesio	$\text{Mg(OH)}_2$	$1.6 \times 10^{-11}$
Carbonato de cobalto(II)	$\text{CoCO}_3$	$1.0 \times 10^{-10}$	Hidróxido de manganeso(II)	$\text{Mn(OH)}_2$	$1.6 \times 10^{-13}$
Carbonato de cobre(II)	$\text{CuCO}_3$	$2.3 \times 10^{-10}$	Hidróxido de níquel(II)	$\text{Ni(OH)}_2$	$6.0 \times 10^{-16}$
Carbonato de estroncio	$\text{SrCO}_3$	$9.3 \times 10^{-10}$	Hidróxido de zinc	$\text{Zn(OH)}_2$	$3.0 \times 10^{-16}$
Carbonato de hierro(II)	$\text{FeCO}_3$	$2.1 \times 10^{-11}$	Oxalato de bario	$\text{BaC}_2\text{O}_4$	$1.6 \times 10^{-8}$
Carbonato de magnesio	$\text{MgCO}_3$	$3.5 \times 10^{-8}$	Oxalato de magnesio	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8.6 \times 10^{-9}$
Carbonato de manganeso(II)	$\text{MnCO}_3$	$3.0 \times 10^{-10}$	Oxalato de zinc	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$2.7 \times 10^{-8}$
Carbonato de níquel(II)	$\text{NiCO}_3$	$1.3 \times 10^{-9}$	Sulfato de bario	$\text{BaSO}_4$	$1.1 \times 10^{-10}$
Carbonato de plata	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8.1 \times 10^{-12}$	Sulfato de calcio	$\text{CaSO}_4$	$2.4 \times 10^{-5}$
Carbonato de plomo(II)	$\text{PbCO}_3$	$7.4 \times 10^{-14}$	Sulfato de plata	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$1.5 \times 10^{-6}$
Carbonato de zinc	$\text{ZnCO}_3$	$1.0 \times 10^{-10}$	Sulfato de plomo(II)	$\text{PbSO}_4$	$6.3 \times 10^{-7}$
Cloruro de mercurio(I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1.2 \times 10^{-18}$	Sulfuro de cadmio	$\text{CdS}$	$8 \times 10^{-28}$
Cloruro de plata	$\text{AgCl}$	$1.8 \times 10^{-10}$	Sulfuro de cobalto(II)	$\text{CoS}$	$5 \times 10^{-22}$
Cloruro de plomo(II)	$\text{PbCl}_2$	$1.7 \times 10^{-5}$	Sulfuro de cobre(II)	$\text{CuS}$	$6 \times 10^{-37}$
Cromato de bario	$\text{BaCrO}_4$	$2.1 \times 10^{-10}$	Sulfuro de estaño(II)	$\text{SnS}$	$1 \times 10^{-26}$
Cromato de calcio	$\text{CaCrO}_4$	$7.1 \times 10^{-4}$	Sulfuro de manganeso(II)	$\text{MnS}$	$2 \times 10^{-23}$
Cromato de plata	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1.2 \times 10^{-12}$	Sulfuro de mercurio(II)	$\text{HgS}$	$2 \times 10^{-53}$
Cromato de plomo(II)	$\text{PbCrO}_4$	$2.8 \times 10^{-13}$	Sulfuro de níquel(II)	$\text{NiS}$	$3 \times 10^{-20}$
Fluoruro de bario	$\text{BaF}_2$	$1.7 \times 10^{-4}$	Sulfuro de plata	$\text{Ag}_2\text{S}$	$6 \times 10^{-51}$
Fluoruro de calcio	$\text{CaF}_2$	$3.9 \times 10^{-11}$	Sulfuro de plomo(II)	$\text{PbS}$	$3 \times 10^{-28}$
Fluoruro de lantano	$\text{LaF}_3$	$2 \times 10^{-19}$	Sulfuro de zinc	$\text{ZnS}$	$2 \times 10^{-25}$
Fluoruro de plomo(II)	$\text{PbF}_2$	$3.6 \times 10^{-8}$	Yodato de lantano	$\text{La(IO}_3)_3$	$6.1 \times 10^{-12}$
Fosfato de calcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.0 \times 10^{-29}$	Yoduro de mercurio(I)	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$1.1 \times 10^{-29}$
Hidróxido de cadmio	$\text{Cd(OH)}_2$	$2.5 \times 10^{-14}$	Yoduro de plata	$\text{AgI}$	$8.3 \times 10^{-17}$

\* Con respecto a un equilibrio de solubilidad del tipo  $\text{AB}_n(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^m(\text{aq}) + \text{B}^n(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

## Potenciales estándar de reducción a 25°C

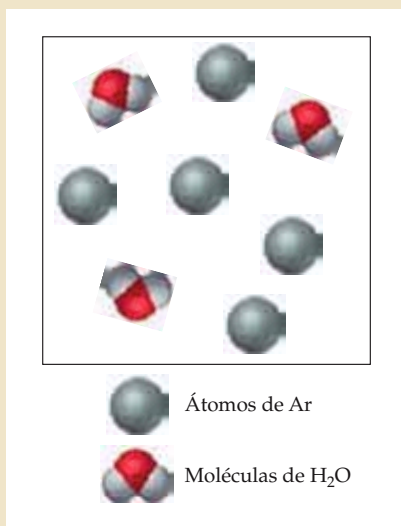
Media reacción	E° (V)	Media reacción	E° (V)
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.799	$\text{HO}_2^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.88
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{ac})$	+0.095	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.770
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	+0.222	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	-0.789
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{CN}^-(\text{ac})$	-0.31	$2\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	+0.920
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$	+0.446	$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	-0.854
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{ac})$	-0.151	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$	+0.536
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{ac})$	-0.01	$\text{IO}_3^-(\text{ac}) + 6\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.195
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66	$\text{K}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.925
$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.529	$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90	$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{BiO}^+(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.32	$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$	+1.065	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{BrO}_3^-(\text{ac}) + 6\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.52	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$2\text{CO}_3^{2-}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac})$	-0.49	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.59
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87	$\text{HNO}_2(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.00
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403	$\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{ac})$	-1.16
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61	$\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{ac})$	-0.23
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	+1.359	$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
$\text{HClO}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.63	$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{CrO}^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.89	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 6\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_2(\text{O}_3) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.47	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.277	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.40
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	+1.842	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	+0.68
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07
$\text{Cr}^{6+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{5+}(\text{ac})$	-0.41	$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33	$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{ac}) + 3\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.685
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.13	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{ac})$	-0.356
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.337	$\text{PtCl}_6^{2-}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 6\text{Cl}^-(\text{ac})$	+0.73
$\text{Cu}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.153	$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-0.141
$\text{Cu}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.521	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.45
$\text{CuI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{ac})$	-0.185	$\text{HSO}_4^-(\text{ac}) + 3\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.17
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$	+2.87	$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.136
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440	$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	+0.154
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+0.771	$\text{VO}_2^+(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.00
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{ac})$	+0.36	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000		
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83		

# Respuestas a ejercicios seleccionados

## Capítulo 1

1.1 (a) Mezcla heterogénea (b) mezcla homogénea (c) sustancia pura (d) mezcla homogénea. 1.3 (a) Al (b) Na (c) Br (d) Cu (e) Si (f) N (g) Mg (h) He 1.5 (a) Hidrógeno (b) magnesio (c) plomo (d) silicio (e) flúor (f) estaño (g) manganeso (h) arsénico 1.7 C es un compuesto; contiene carbono y oxígeno. A es un compuesto; contiene al menos carbono y oxígeno. B no está definido por los datos indicados; es probablemente un compuesto porque pocos elementos existen en forma de sólidos blancos.

1.9



1.11 Propiedades físicas: blanco plateado; lustroso; punto de fusión = 649°C; punto de ebullición = 1105°C; densidad a 20°C = 1.738 g/mL; se lamina por martillado; se estira para formar alambres; buen conductor. Propiedades químicas: arde en el aire; reacciona con Cl<sub>2</sub>. 1.13 (a) Químico (b) físico (c) físico (d) químico (e) químico 1.15 Primero caliente el líquido a 100°C para evaporar el agua. Si hay residuo, mida las propiedades físicas del residuo, como color, densidad y punto de fusión. Si las propiedades concuerdan con las del NaCl, el agua contenía sal común disuelta. Si las propiedades no concuerdan, el residuo es un sólido disuelto diferente. Si no hay residuo, no está presente un sólido disuelto. 1.17 (a)  $1 \times 10^{-1}$  (b)  $1 \times 10^{-2}$  (c)  $1 \times 10^{-15}$  (d)  $1 \times 10^{-6}$  (e)  $1 \times 10^6$  (f)  $1 \times 10^3$  (g)  $1 \times 10^{-9}$  (h)  $1 \times 10^{-3}$  (i)  $1 \times 10^{-12}$  1.19 (a)  $2.55 \times 10^{-2}$  g (b) 0.40 nm (c) 575  $\mu$ m 1.21 (a) Tiempo (b) densidad (c) longitud (d) área (e) temperatura (f) volumen (g) temperatura 1.23 (a) 1.59 g/cm<sup>3</sup>. El tetracloruro de carbono, 1.59 g/mL, es más denso que el agua, 1.00 g/mL; el tetracloruro de carbono se hunde en el agua, no flota. (b) 1.609 kg (c) 50.35 cm<sup>3</sup> 1.25 (a) Densidad calculada = 0.86 g/mL. La sustancia es probablemente tolueno, densidad = 0.866 g/mL. (b) 40.0 mL de etilenglicol (c)  $1.11 \times 10^3$  g de níquel 1.27  $4.6 \times 10^{-8}$  m; 46 nm 1.29 (a) 17°C (b) 422.1°F (c) 506 K (d) 108°F (e) 1644 K 1.31 Exactos: (c), (d) y (f) 1.33 7.5 cm. Esta medición tiene dos cifras significativas; se puede leer con precisión el número de cm, pero es necesaria cierta estimación (incertidumbre) en la lectura de décimas de centímetro. 1.35 (a) 4 (b) 3 (c) 4 (d) 3 (e) 5 1.37 (a)  $3.002 \times 10^2$  (b)  $4.565 \times 10^3$  (c)  $6.543 \times 10^{-3}$  (d)  $9.578 \times 10^{-4}$  (e)  $5.078 \times 10^4$  (f)  $-3.500 \times 10^{-2}$  1.39 (a) 27.04 (b) -8.0 (c)  $1.84 \times 10^{-3}$  (d)  $7.66 \times 10^{-4}$ . 1.41 Disponga los factores de conversión de

modo que las unidades iniciales se cancelen y las nuevas unidades queden en el lugar apropiado, ya sea en el numerador o en el denominador. 1.43 (a) 76 mL (b) 50 nm (c)  $6.88 \times 10^{-4}$  s (d) 1.55 g/L (e)  $6.151 \times 10^{-3}$  L/s 1.45 (a)  $4.32 \times 10^5$  s (b) 88.5 m (c) \$0.499/L (d) 46.6 km/h (e) 1.420 L/s 1.47 (a)  $1.2 \times 10^2$  L (b)  $4 \times 10^2$  mg (c) 9.64 km/L (d) 26 mL/g 1.49 52 kg de aire 1.51 467 pies 1.53 Use el kg como unidad de comparación. 5 lb de papas < 2.5 kg; 5 kg de azúcar = 5 kg; 1 gal = 4 qt  $\approx$  4 L  $\approx$  4 kg. El orden de las masas de la más ligera a la más pesada es 5 lb de papas < 1 gal de agua < 5 kg de azúcar. 1.55 La composición es el contenido de una sustancia; la estructura es la disposición de este contenido. 1.58 8.47 g de O; la ley de composición constante 1.61 27.1 K; -411.0°F 1.64 La de Al tiene el diámetro más grande (1.92 cm); la de Pb tiene el más pequeño (1.19 cm). Adviértase que las de Pb y Ag, de densidad semejante, tienen diámetros similares; la de Al, con una densidad mucho menor, tiene un diámetro mucho más grande. 1.66 (a)  $1.05 \times 10^{13}$  g de NaOH (b)  $4.94 \times 10^{-3}$  km<sup>3</sup> 1.69 Punto de congelación del H<sub>2</sub>O = 5.50°C 1.71 (a)  $3.9 \times 10^8$  m (b)  $5.8 \times 10^5$  s 1.74 (a)  $2.98 \times 10^3$  cm<sup>3</sup> (b) 0.0482 m<sup>3</sup> (c) 655 kg de Hg 1.76 (a) 61.5% de Au (b) oro de 15 quilates 1.79 Tetracloruro de carbono: 1.5940 g/cm<sup>3</sup>; hexano: 0.6603 g/cm<sup>3</sup>; benceno: 0.87654 g/cm<sup>3</sup>; yoduro de metileno: 3.3254 g/cm<sup>3</sup>. Sólo el yoduro de metileno separa los dos sólidos granulados.

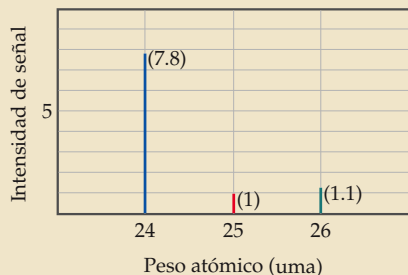
## Capítulo 2

2.1 El postulado 4 de la teoría atómica establece que el número relativo y los tipos de átomos de un compuesto son constantes, cualquiera que sea la fuente. Por tanto, 1.0 g de agua pura debe contener siempre las mismas cantidades relativas de hidrógeno y oxígeno, no importa de dónde o cómo se haya obtenido la muestra. 2.3 (a) 0.5711 g O/1 g N; 1.142 g O/1 g N; 2.284 g O/1 g N; 2.855 g O/1 g N (b) Las cifras del inciso (a) obedecen la ley de las proporciones múltiples. Las proporciones múltiples se deben a que los átomos son las entidades indivisibles que se combinan, según lo establece la teoría atómica de Dalton. 2.5 (1) Los campos eléctricos y magnéticos desvían los rayos del mismo modo que desviarían partículas con carga negativa. (2) Una placa metálica expuesta a los rayos catódicos adquiriría una carga negativa. 2.7 (a) En el experimento de Millikan de la gota de aceite, los rayos X interactúan con átomos o moléculas gaseosas en la cámara, y forman iones positivos y electrones libres. Estos últimos pueden entonces combinarse de nuevo con los iones o adherirse a las gotas de aceite. (b) Si la placa positiva estuviese más abajo que la placa negativa, las gotas de aceite "recubiertas" de electrones con carga negativa serían atraídas hacia la placa con carga positiva y descenderían mucho más aprisa. (c) Cuanto mayor es el número de veces que se repite una medición, tanto mejor es la posibilidad de detectar y compensar los errores experimentales. Millikan quería demostrar la validez de su resultado con base en su reproducibilidad. 2.9 (a) Puesto que el campo eléctrico no desvía los rayos  $\gamma$ , éstos no tienen carga. (b) Si los rayos  $\alpha$  y  $\beta$  son desviados en sentidos opuestos en un campo eléctrico, deben tener cargas eléctricas opuestas. 2.11 (a) 0.19 nm;  $1.9 \times 10^2$  o 190 pm (b)  $2.6 \times 10^6$  átomos de Kr (c)  $2.9 \times 10^{-23}$  cm<sup>3</sup> 2.13 (a) protón, neutrón, electrón (b) protón = +1, neutrón = 0, electrón = -1 (c) El neutrón es la de mayor masa, y el electrón, la de menor masa. (La masa del neutrón y la del protón son muy parecidas). 2.15 (a) <sup>28</sup>Si: 14 p, 14 n, 14 e (b) <sup>60</sup>Ni: 28 p, 32 n, 28 e (c) <sup>85</sup>Rb: 37 p, 48 n, 37 e (d) <sup>128</sup>Xe: 54 p, 74 n, 54 e (e) <sup>195</sup>Pt: 78 p, 117 n, 78 e (f) <sup>238</sup>U: 92 p, 146 n, 92 e

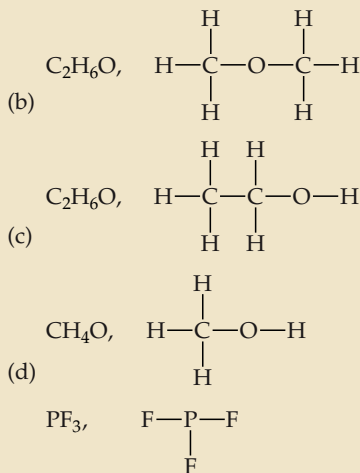
2.17

Símbolo	<sup>52</sup> Cr	<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ca	<sup>222</sup> Rn	<sup>193</sup> Ir
Protones	24	33	20	86	77
Neutrones	28	42	20	136	116
Electrones	24	33	20	86	77
Núm. de masa	52	75	40	222	193

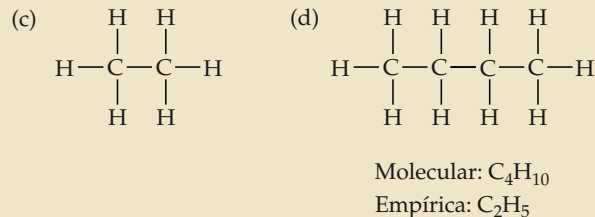
2.19 (a) <sup>179</sup>Hf (b) <sup>40</sup>Ar (c) <sup>4</sup>He (d) <sup>115</sup>In (e) <sup>28</sup>Si 2.21 (a) <sup>12</sup>C (b) Los pesos atómicos son masas atómicas promedio, esto es, la suma de la masa de cada isótopo de origen natural multiplicada por su abundancia fraccionaria. Cada átomo de Cl tiene la masa de uno de los isótopos de origen natural, en tanto que el "peso atómico" es un valor promedio. 2.23 207 uma  
2.25 (a) En los experimentos de Thomson con rayos catódicos y en la espectrometría de masas se hace pasar un haz de partículas con carga entre los polos de un imán. El campo magnético desvía las partículas con carga en función de su masa y su carga. (b) El rótulo del eje x es de peso atómico, y el del eje y es de intensidad de señal. (c) Las partículas sin carga no son desviadas en un campo magnético. El efecto del campo magnético sobre las partículas con carga en movimiento es la base de su separación según su masa. 2.27 (a) masa atómica media = 24.31 uma (b)



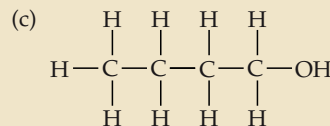
2.29 (a) Ag (metal) (b) He (no metal) (c) P (no metal) (d) Cd (metal) (e) Ca (metal) (f) Br (no metal) (g) As (metaloide)  
2.31 (a) K, metales alcalinos (metal) (b) I, halógenos (no metal) (c) Mg, metales alcalinotérreos (metal) (d) Ar, gases nobles (no metal) (e) S, calcógenos (no metal) 2.33 Una fórmula empírica muestra la relación más simple de los diferentes átomos de una molécula. Una fórmula molecular muestra el número exacto y los tipos de átomos de una molécula. Una fórmula estructural muestra cómo están dispuestos estos átomos.  
2.35 (a) molecular: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; empírica: CH (b) molecular: S<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>; empírica: S<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub> 2.37 (a) 6 (b) 6 (c) 12  
2.39 (a)



2.41 (a) AlBr<sub>3</sub> (b) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> (c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (d) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (e) C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl (f) BNH<sub>2</sub> 2.43 (a) Al<sup>3+</sup> (b) Ca<sup>2+</sup> (c) S<sup>2-</sup> (d) I<sup>-</sup> (e) Cs<sup>+</sup>  
2.45 (a) GaF<sub>3</sub>, fluoruro de galio(III) (b) LiH, hidruro de litio (c) Al<sub>3</sub>, yoduro de aluminio (d) K<sub>2</sub>S, sulfuro de potasio  
2.47 (a) CaBr<sub>2</sub> (b) NH<sub>4</sub>Cl (c) Al(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (d) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (e) Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 2.49 Moleculares: (a) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (b) CH<sub>3</sub>OH (f) NOCl (g) NF<sub>3</sub>. Iónicos: (c) LiNO<sub>3</sub> (d) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e) CsBr (h) Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.51 (a) ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> (b) Cl<sup>-</sup> (c) ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (d) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (e) ClO<sup>-</sup> 2.53 (a) Fluoruro de aluminio (b) hidróxido de hierro(II) (hidróxido ferroso) (c) nitrato de cobre(II) (nitrato cúprico) (d) perclorato de bario (e) fosfato de litio (f) sulfuro de mercurio(I) (sulfuro mercuroso) (g) acetato de calcio (h) carbonato de cromo(III) (carbonato crómico) (i) cromato de potasio (j) sulfato de amonio 2.55 (a) Cu<sub>2</sub>O (b) K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c) Al(OH)<sub>3</sub> (d) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (e) Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (f) Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (g) NaBrO 2.57 (a) Ácido bromico (b) ácido bromhídrico (c) ácido fosfórico (d) HClO (e) HIO<sub>3</sub> (f) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 2.59 (a) Hexafluoruro de azufre (b) pentafluoruro de yodo (c) trióxido de xenón (d) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (e) HCN (f) P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> 2.61 (a) ZnCO<sub>3</sub>, ZnO, CO<sub>2</sub> (b) HF, SiO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (c) SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (d) H<sub>3</sub>P (o PH<sub>3</sub>) (e) HClO<sub>4</sub>, Cd, Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (f) VBr<sub>3</sub>  
2.63 (a) Un hidrocarburo es un compuesto formado exclusivamente de los elementos carbono e hidrógeno. (b) Todos los alcanos son hidrocarburos, pero otros compuestos además de los alcanos también pueden ser hidrocarburos.

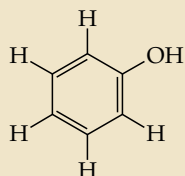


2.65 (a) Los grupos funcionales son grupos de átomos específicos que son constantes en todas las moléculas. (b) —OH



2.69 La radiactividad es la emisión espontánea de radiación por una sustancia. El descubrimiento de Becquerel mostró que los átomos se podían desintegrar, o degradar, lo que implica que no son indivisibles. Sin embargo, no fue hasta que Rutherford y otros caracterizaron la naturaleza de las emisiones radiactivas que se hizo evidente en su totalidad la trascendencia del descubrimiento. 2.72 (a) 2 protones, 1 neutrón, 2 electrones (b) El tritio, <sup>3</sup>H, tiene más masa. (c) Se necesitaría una precisión de 1 × 10<sup>-27</sup> g para distinguir entre el <sup>3</sup>H y el <sup>3</sup>He.  
2.76 (a) <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O (b) Todos los isótopos son átomos del mismo elemento, oxígeno, con el mismo número atómico, 8 protones en el núcleo y 8 electrones. Es de esperar que la distribución de sus electrones sea la misma y que sus propiedades químicas sean muy parecidas. Cada uno tiene un número diferente de neutrones, un número de masa diferente y una masa atómica diferente. 2.78 (a) El isótopo de 68.296 uma tiene 31 protones y 38 neutrones y su símbolo es <sup>69</sup>Ga. El isótopo de 70.926 uma tiene 31 protones y 40 neutrones y su símbolo es <sup>71</sup>Ga. (b) <sup>69</sup>Ga = 60.3%, <sup>71</sup>Ga = 39.7% 2.81 (a) 5 cifras significativas (b) 0.05444% 2.84 (a) El <sup>266</sup>Sg tiene 106 protones, 160 neutrones y 106 electrones (b) El Sg está en el grupo 6B (o 6) e inmediatamente abajo del tungsteno, W. Es de esperar que las propiedades químicas del Sg se parezcan más a las del W.  
2.87 (a) óxido de níquel(II), 2+ (b) óxido de manganeso(IV), 4+ (c) óxido de cromo(III), 3+ (d) óxido de molibdeno(VI), 6+  
2.90 (a) cloruro de sodio (b) bicarbonato de sodio (o hidrogenocarbonato de sodio) (c) hipoclorito de sodio (d) hidróxido de sodio (e) carbonato de amonio (f) sulfato de calcio

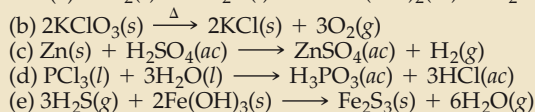
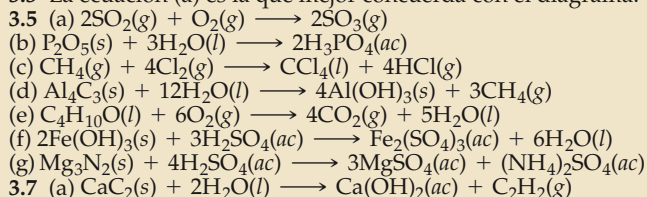
2.94 (a) CH (b) No. El benceno no es un alcano porque los alcanos son hidrocarburos cuyos enlaces son todos sencillos. (c) La fórmula molecular es  $C_6H_6O$  o  $C_6H_5OH$ . La fórmula estructural es



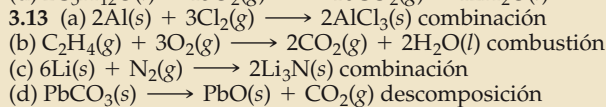
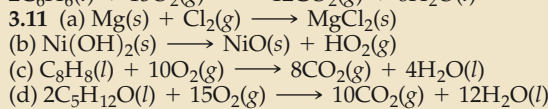
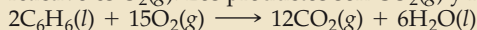
### Capítulo 3

3.1 (a) La conservación de la masa (b) Los subíndices de las fórmulas químicas no se deben modificar al balancear ecuaciones, porque al cambiar el subíndice cambia la identidad del compuesto (*ley de composición constante*). (c) (g), (l), (s), (ac)

3.3 La ecuación (a) es la que mejor concuerda con el diagrama.



3.9 (a) Determine la fórmula balanceando las cargas positivas y negativas en el producto iónico. Todos los compuestos iónicos son sólidos.  $2Na(s) + Br_2(l) \rightarrow 2NaBr(s)$  (b) El segundo reactivo es  $O_2(g)$ . Los productos son  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ .



3.15 (a) 34.1 uma (b) 118.7 uma (c) 142.3 uma (d) 132.1 uma  
 (e) 21.2 uma (f) 159.6 uma (g) 222.5 uma 3.17 (a) 49.9%  
 (b) 45.0% (c) 43.2% (d) 67.6% (e) 60.0% 3.19 (a) 79.2%  
 (b) 63.2% (c) 64.6% 3.21 (a)  $6.022 \times 10^{23}$  (b) El peso fórmula de una sustancia en uma tiene el mismo valor numérico que la masa molar expresada en gramos. 3.23 23 g de Na contienen 1 mol de átomos; 0.5 mol de  $H_2O$  contienen 1.5 mol de átomos;  $6.0 \times 10^{23}$  moléculas de  $N_2$  contienen 2 mol de átomos

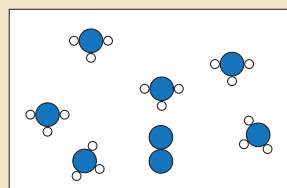
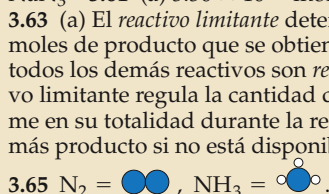
3.25  $4.4 \times 10^{24}$  kg. Un mol de balas de lanzamiento pesa 0.73 veces lo que pesa la Tierra. 3.27 (a) 72.8 g de  $CaH_2$   
 (b) 0.0219 mol de  $Mg(NO_3)_2$  (c)  $1.48 \times 10^{23}$  moléculas de  $CH_3OH$   
 (d)  $3.52 \times 10^{24}$  átomos de H 3.29 (a) 0.856 g de  $Al_2(SO_4)_3$   
 (b)  $1.69 \times 10^{-3}$  mol de  $Cl^-$  (c) 0.248 g de  $C_8H_{10}N_4O_2$

(d) 387 g de colesterol/mol 3.31 (a) masa molar = 162.3 g  
 (b)  $3.08 \times 10^{-5}$  mol de alicina (c)  $1.86 \times 10^{19}$  moléculas de alicina (d)  $3.71 \times 10^{19}$  átomos de S 3.33 (a)  $1.15 \times 10^{21}$  átomos de H  
 (b)  $9.62 \times 10^{19}$  moléculas de  $C_6H_{12}O_6$  (c)  $1.60 \times 10^{-4}$  mol de  $C_6H_{12}O_6$  (d) 0.0287 g de  $C_6H_{12}O_6$  3.35  $3.28 \times 10^{-8}$  mol de  $C_2H_3Cl/L$ ;  $1.97 \times 10^{16}$  moléculas/L 3.37 (a)  $NO_2$  (b) No, porque no hay forma de saber si las fórmulas empírica y molecular son iguales.  $NO_2$  representa la razón más simple de átomos de una molécula, pero no la única fórmula molecular posible.

3.39 (a)  $C_2H_6O$  (b)  $Fe_2O_3$  (c)  $CH_2O$  3.41 (a)  $CSCl_2$   
 (b)  $C_3OF_6$  (c)  $Na_3AlF_6$  3.43 (a)  $C_6H_{12}$  (b)  $NH_2Cl$

3.45 (a) fórmula empírica,  $C_4H_5N_2O$ ; fórmula molecular,  $C_8H_{10}N_4O_2$  (b) fórmula empírica y fórmula molecular,  $NaC_5H_8O_4N$  3.47 (a)  $C_7H_8$  (b) Las fórmulas empírica y molecular son  $C_{10}H_{20}O$ . 3.49  $x = 10$ ;  $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$  3.51 Si no se balancea la ecuación, las relaciones molares derivadas de los coeficientes serán incorrectas y darán lugar a un cálculo erróneo de las cantidades de productos. 3.53 4.0 mol de  $CH_4$  producen 4.0 mol de CO y 12.0 mol de  $H_2$ . 3.55 (a) 2.4 mol de HF (b) 5.25 g de NaF (c) 0.610 g de  $Na_2SiO_3$  3.57 (a)  $Al_2S_3(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 2Al(OH)_3(s) + 3H_2S(g)$  (b) 10.9 g de  $Al(OH)_3$

3.59 (a) 3.75 mol de  $N_2$  (b) 9.28 g de  $NaN_3$  (c) 548 g de  $NaN_3$  3.61 (a)  $5.50 \times 10^{-3}$  mol de Al (b) 1.47 g de  $AlBr_3$  3.63 (a) El reactivo limitante determina el número máximo de moles de producto que se obtienen de una reacción química; todos los demás reactivos son reactivos en exceso. (b) El reactivo limitante regula la cantidad de productos porque se consume en su totalidad durante la reacción; no se puede formar más producto si no está disponible uno de los reactivos.



$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ . Ocho átomos de N (4 moléculas de  $N_2$ ) requieren 24 átomos de H (12 moléculas de  $H_2$ ) para que la reacción sea completa. Sólo están disponibles 9 moléculas de  $H_2$ ; por tanto, el  $H_2$  es el reactivo limitante. Nueve moléculas de  $H_2$  (18 átomos de H) determinan la producción de 6 moléculas de  $NH_3$ . Hay una molécula de  $N_2$  en exceso. 3.67 (a) 2125 bicicletas (b) 630 armazones sobrantes, 130 manubrios sobrantes (c) las ruedas 3.69 El NaOH es el reactivo limitante; se pueden producir 0.850 mol de  $Na_2CO_3$ ; quedan 0.15 mol de  $CO_2$ . 3.71 (a) El  $NaHCO_3$  es el reactivo limitante. (b) 0.524 g de  $CO_2$  (c) quedan 0.238 g de ácido cítrico 3.73 0.00 g de  $AgNO_3$  (reactivo limitante), 4.32 g de  $Na_2CO_3$ , 5.68 g de  $Ag_2CO_3$ , 3.50 g de  $NaNO_3$  3.75 (a) El rendimiento teórico es de 60.3 g de  $C_6H_5Br$ . (b) 94.0% de rendimiento 3.77 6.73 g de  $Li_3N$  es el rendimiento real

3.79 (a)  $C_4H_8O_2(l) + 5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$   
 (b)  $Cu(OH)_2(s) \rightarrow CuO(s) + H_2O(g)$   
 (c)  $Zn(s) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(s)$  3.81 (a) 0.0208 mol de C,  $1.25 \times 10^{22}$  átomos de C (b)  $2.77 \times 10^{-3}$  mol de  $C_9H_8O_4$ ,  $1.67 \times 10^{21}$  moléculas de  $C_9H_8O_4$  3.83 (a) masa =  $4.6638 \times 10^{-19}$  g de Si (b) volumen =  $2.0 \times 10^{-19}$   $cm^3$  (c) longitud de arista =  $5.9 \times 10^{-7}$  cm (= 5.9 nm) 3.85 (a) La fórmula empírica es  $C_{10}H_{18}O$ . (b) La fórmula molecular es  $C_{10}H_{18}O_3$  3.87  $C_6H_5Cl$

3.90 (a)  $7.6 \times 10^{-5}$  mol de NaI (b)  $3.44 \times 10^{-3}$  g de NaI  
 3.92 1.1 kg de  $H_2O$  3.95 10.2 g de  $KClO_3$ , 20.0 g de  $KHCO_3$ , 13.8 g de  $K_2CO_3$ , 56.0 g de KCl 3.98  $1.57 \times 10^{24}$  átomos de O  
 3.100 52 kg de  $CO_2$  3.102 (a)  $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ ;  $SO_2(g) + CaO(s) \rightarrow CaSO_3(s)$  (b)  $1.7 \times 10^5$  kg  $CaSO_3$ /día

Capítulo 4  
 4.1 El agua de la llave contiene electrolitos disueltos en cantidad suficiente para completar un circuito entre un aparato eléctrico y nuestro cuerpo, lo cual produce un choque. 4.3 Cuando se disuelve  $CH_3OH$ , las moléculas neutras de  $CH_3OH$  que se dispersan en la disolución no tienen carga eléctrica y la disolución no es conductora. Cuando se disuelve  $HC_2H_3O_2$ , unas cuantas moléculas se ionizan en  $H^+(ac)$  y  $C_2H_3O_2^-(ac)$ . Estos pocos iones tienen carga, y la disolución es débilmente conductora. 4.5 (a)  $ZnCl_2(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)$  (b)  $HNO_3(ac) \rightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$  4.7 AX no es electrolito, AY es un electrolito débil y AZ es un electrolito fuerte.



4.9 Moléculas de  $\text{HCHO}_2$ , iones  $\text{H}^+$  y iones  $\text{CH}_2\text{O}^-$ ;  $\text{HCHO}_2(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{CHO}_2^-(ac)$

4.11 (a) Soluble (b) insoluble (c) soluble (d) insoluble

(e) soluble 4.13 (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3(ac) + 2\text{AgNO}_3(ac) \longrightarrow$

$\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) + 2\text{NaNO}_3(ac)$  (b) No hay precipitado  
(c)  $\text{FeSO}_4(ac) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac) \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(ac)$

4.15 (a)  $2\text{Na}^+(ac) + \text{CO}_3^{2-}(ac) + \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac) \longrightarrow$   
 $\text{MgCO}_3(s) + 2\text{Na}^+(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$

$\text{Mg}^{2+}(ac) + \text{CO}_3^{2-}(ac) \longrightarrow \text{MgCO}_3(s)$

(b)  $\text{Pb}^{2+}(ac) + 2\text{NO}_3^-(ac) + 2\text{Na}^+(ac) + \text{S}^{2-}(ac) \longrightarrow$

$\text{PbS}(s) + 2\text{Na}^+(ac) + 2\text{NO}_3^-(ac)$

$\text{Pb}^{2+}(ac) + \text{S}^{2-}(ac) \longrightarrow \text{PbS}(s)$

(c)  $6\text{NH}_4^+(ac) + 2\text{PO}_4^{3-}(ac) + 3\text{Ca}^{2+}(ac) + 6\text{Cl}^-(ac) \longrightarrow$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) + 6\text{NH}_4^+(ac) + 6\text{Cl}^-(ac)$

$3\text{Ca}^{2+}(ac) + 2\text{PO}_4^{3-}(ac) \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$

4.17 La disolución debe contener  $\text{Ba}^{2+}$ . Podría contener  $\text{K}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  juntos, pero, puesto que se trata de una sola sal, cabe suponer que sólo está presente  $\text{Ba}^{2+}$ .

4.19 La disolución que forma un precipitado con  $\text{H}_2\text{SO}_4(ac)$  es de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(ac)$ ; la otra es de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(ac)$ . 4.21 (a) Un ácido monoprótico tiene un H ionizable (ácido), en tanto que un ácido diprótico tiene dos.

(b) Un ácido fuerte está totalmente disociado en disolución acuosa, en tanto que sólo una fracción de las moléculas de un ácido débil están ionizadas. (c) Un ácido es un donador de  $\text{H}^+$ , y una base es un receptor de  $\text{H}^+$ .

4.23 (a) ácido fuerte (b) ácido débil (c) base débil (d) base fuerte 4.25 (a) ácido, mezcla de iones y moléculas (electrólito débil) (b) nada de lo anterior, solamente moléculas (no electrólito) (c) sal, sólo iones (electrólito fuerte) (d) base, sólo iones (electrólito fuerte)

4.27 (a)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , electrólito débil (b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , no electrólito

(c)  $\text{NH}_3$ , electrólito débil (d)  $\text{KClO}_3$ , electrólito fuerte

(e)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , electrólito fuerte

4.29 (a)  $2\text{HBr}(ac) + \text{Ca}(\text{OH})_2(ac) \longrightarrow \text{CaBr}_2(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

$\text{H}^+(ac) + \text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$

(b)  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s) + 2\text{HClO}_4(ac) \longrightarrow \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

$\text{Cu}(\text{OH})_2(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{Cu}^{2+}(ac)$

(c)  $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3\text{HNO}_3(ac) \longrightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$

$\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+(ac) \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O}(l) + \text{Al}^{3+}(ac)$

4.31 (a)  $\text{CdS}(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{CdSO}_4(ac) + \text{H}_2\text{S}(g)$

$\text{CdS}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(g) + \text{Cd}^{2+}(ac)$

(b)  $\text{MgCO}_3(s) + 2\text{HClO}_4(ac) \longrightarrow$

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$ ;

$\text{MgCO}_3(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g) + \text{Mg}^{2+}(ac)$

4.33 (a)  $\text{FeO}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{Fe}^{2+}(ac)$

(b)  $\text{NiO}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{Ni}^{2+}(ac)$  4.35 (a) En términos de transferencia de electrones, la oxidación es la pérdida de electrones por parte de una sustancia, y la reducción es la ganancia de electrones. (b) Con respecto a los números de oxidación, cuando una sustancia se oxida, su número de oxidación aumenta. Cuando una sustancia se reduce, su número de oxidación disminuye. 4.37 Los metales que se oxidan con más facilidad están cerca de la parte inferior de los grupos del lado izquierdo de la tabla, en especial de los grupos 1A y 2A. Los metales que se oxidan con más dificultad son los metales de transición de la parte inferior derecha, en particular los que están cerca de la parte inferior de los grupos 8B y 1B.

44.39 (a) +6 (b) +4 (c) +7 (d) +1 (e) 0 (f) -1

44.41 (a)  $\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{2+}$ , el Ni se oxida;  $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ , el Cl se reduce

(b)  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}$ ; el Fe se reduce;  $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+}$ ; el Al se oxida

(c)  $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ , el Cl se reduce;  $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$ ; el I se oxida

(d)  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ , el S se oxida;  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ; el O se reduce

4.43 (a)  $\text{Mn}(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow$

$\text{MnSO}_4(ac) + \text{H}_2(g)$ ;  $\text{Mn}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$

(b)  $2\text{Cr}(s) + 6\text{HBr}(ac) \longrightarrow 2\text{CrBr}_3(ac) + 3\text{H}_2(g)$

$2\text{Cr}(s) + 6\text{H}^+(ac) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 3\text{H}_2(g)$

(c)  $\text{Sn}(s) + 2\text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{SnCl}_2(ac) + \text{H}_2(g)$

$\text{Sn}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$

(d)  $2\text{Al}(s) + 6\text{HCHO}_2(ac) \longrightarrow 2\text{Al}(\text{CHO}_2)_3(ac) + 3\text{H}_2(g)$

$2\text{Al}(s) + 6\text{HCHO}_2(ac) \longrightarrow 2\text{Al}^{3+}(ac) + 6\text{CHO}_2^-(ac) + 3\text{H}_2(g)$

4.45 (a)  $2\text{Al}(s) + 3\text{NiCl}_2(ac) \longrightarrow 2\text{AlCl}_3(ac) + 3\text{Ni}(s)$

(b) no hay reacción

(c)  $2\text{Cr}(s) + 3\text{NiSO}_4(ac) \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 3\text{Ni}(s)$

(d)  $\text{Mn}(s) + 2\text{HBr}(ac) \longrightarrow \text{MnBr}_2(ac) + \text{H}_2(g)$

(e)  $\text{H}_2(g) + \text{CuCl}_2(ac) \longrightarrow \text{Cu}(s) + 2\text{HCl}(ac)$

4.47 (a) i.  $\text{Zn}(s) + \text{Cd}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Cd}(s) + \text{Zn}^{2+}(ac)$ ;

ii.  $\text{Cd}(s) + \text{Ni}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Ni}(s) + \text{Cd}^{2+}(ac)$  (b) El Cd está entre el Zn y el Ni en la serie de actividad. (c) Coloque una tira de hierro en  $\text{CdCl}_2(ac)$ . Si se deposita  $\text{Cd}(s)$ , el Cd es menos activo que el Fe; si no hay reacción, el Cd es más activo que el Fe. Repita el ensayo con Co si el Cd es menos activo que el Fe o con Cr si el Cd es más activo que el Fe.

4.49 (a) Intensiva; la razón de la cantidad de soluto respecto a la cantidad total de disolución es la misma, no importa la cantidad de disolución que se tenga. (b) El término 0.50 mol de HCl define una cantidad (~18 g) de la sustancia pura HCl. El término HCl 0.50 M es una razón; indica que hay 0.50 mol del soluto HCl en 1.0 litros de disolución.

4.51 (a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.0863 M (b) 0.0770 mol de  $\text{HNO}_3$  (c) 83.3 mL de  $\text{KOH}$  1.50 M 4.53 (a) 4.46 g de KBr

(b)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.145 M (c) 20.3 mL de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  1.50 M

4.55 (a) El  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.15 M tiene la concentración más alta de  $\text{K}^+$ . (b) 30.0 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.15 M tiene más iones  $\text{K}^+$ .

4.57 (a)  $\text{Na}^+$  0.14 M,  $\text{OH}^-$  0.14 M (b)  $\text{Ca}^{2+}$  0.25 M,  $\text{Br}^-$  0.50 M (c)  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.25 M (d)  $\text{K}^+$  0.067 M,  $\text{ClO}_3^-$  0.067 M,  $\text{Na}^+$  0.13 M,  $\text{SO}_4^{2-}$  0.067 M 4.59 (a) 1.69 mL de  $\text{NH}_3$  14.8 M (b)  $\text{NH}_3$  0.592 M 4.61 (a) Agregue 6.42 g de  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  a un matraz

aforado de 125 mL, disuelva en un volumen pequeño de agua, y agregue agua hasta la marca de aforo del matraz. Agite perfectamente para asegurar que todo se mezcle bien. (b) Enjuague perfectamente, limpie y llene una bureta de 50 mL con la  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  1.50 M. Vierta 26.7 mL de esta disolución en un recipiente volumétrico de 400 mL, agregue agua hasta la marca y mezcle perfectamente.

4.63  $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  1.398 M 4.65 0.117 g de NaCl 4.67 (a) 38.0 mL de  $\text{HClO}_4$  0.115 M (b) 769 mL de  $\text{HCl}$  0.128 M (c)  $\text{AgNO}_3$  0.408 M (d) 0.275 g de  $\text{KOH}$

4.69 27 g de  $\text{NaHCO}_3$  4.71 Disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1.22  $\times 10^{-2}$  M; la solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es de 0.0904 g en 100 mL de disolución.

4.73 (a)  $\text{NiSO}_4(ac) + 2\text{KOH}(ac) \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(s) + \text{K}_2\text{SO}_4(ac)$  (b)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (c)  $\text{KOH}$  es el reactivo limitante.

(d) 0.927 g de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (e)  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  0.0667 M,  $\text{K}^+(ac)$  0.0667 M,  $\text{SO}_4^{2-}(ac)$  0.100 M 4.75 91.40% de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  4.77 El precipitado es  $\text{CdS}(s)$ . Los iones  $\text{Na}^+(ac)$  y  $\text{NO}_3^-$  son espectadores y permanecen en disolución, junto con cualquier exceso de iones reactantes. La ecuación iónica neta es:

$\text{Cd}^{2+}(ac) + \text{S}^{2-}(ac) \longrightarrow \text{CdS}(s)$ .

4.80 (a)  $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$

(b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

(c)  $\text{MgCO}_3(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$

(d)  $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(s) + 4\text{H}^+(ac) \longrightarrow$

$\text{Na}^+(ac) + \text{Al}^{3+}(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$

(e)  $\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$

4.83 (a) No hay reacción (b)  $\text{Zn}(s) + \text{Pb}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Pb}(s)$  (c) no hay reacción (d)  $\text{Zn}(s) + \text{Fe}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Fe}(s)$  (e)  $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Cu}(s)$  (f) no hay reacción 4.86  $\text{KBr}$  1.70 M 4.89 30 mol de  $\text{Na}^+$

4.91  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.368 M 4.93  $1.81 \times 10^{19}$  iones  $\text{Na}^+$  4.96 5.1  $\times 10^3$  kg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4.99  $\text{Cl}^-$  0.233 M 4.102 (a) +5 (b) arseniato de plata (c) 5.22% de As

Capítulo 5

5.1 Un objeto puede poseer energía en virtud de su movimiento o de su posición. La energía cinética depende de la masa del objeto y de su velocidad. La energía potencial depende de la posición del objeto con respecto al cuerpo con el que interactúa.

5.3 (a) 84 J (b) 20 cal (c) cuando la pelota golpea la arena, su rapidez (y por tanto su energía cinética) disminuye a cero. La mayor parte de la energía cinética se transfiere a la arena, que se

deforma cuando la pelota la golpea. Se libera un poco de energía en forma de calor debido al rozamiento entre la pelota y la arena.  $5.5 \text{ 1 Btu} = 1054 \text{ J}$   $5.7 \text{ 2.1} \times 10^3 \text{ kcal}$

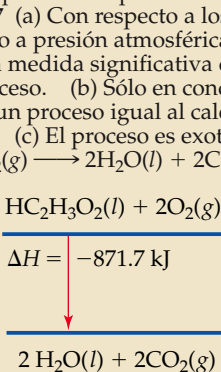
**5.9** Cuando el perdigón se eleva en contra de la fuerza de la gravedad, la energía cinética que le impartió el rifle de aire se transforma en energía potencial. Cuando toda la energía cinética se ha convertido en energía potencial (o se ha perdido como calor debido a la fricción), el perdigón deja de subir y cae al suelo. En principio, si se pudiese impartir suficiente energía cinética al perdigón, éste podría escapar de la fuerza de gravedad y llegar al espacio. En el caso de un rifle de aire y un perdigón, esto es prácticamente imposible. **5.11** (a) El sistema es la parte bien definida del universo cuyos cambios de energía son objeto de estudio. (b) Un sistema cerrado puede intercambiar calor con su entorno, pero no masa. **5.13** (a) El trabajo es una fuerza aplicada a lo largo de una distancia. (b) La cantidad de trabajo realizado es el producto de la magnitud de la fuerza por la distancia a lo largo de la cual se aplica.  $w = F \times d$ . **5.15** (a) Gravedad; se realiza trabajo porque se levanta el lápiz contra la fuerza de gravedad. (b) Fuerza mecánica; se realiza trabajo porque se comprime el resorte cierta distancia contra la fuerza del resorte enrollado. **5.17** (a) En todo cambio químico o físico, no se crea ni se destruye energía; la energía se conserva. (b) La energía interna ( $E$ ) de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de los componentes del sistema. (c) La energía interna aumenta cuando se efectúa trabajo sobre el sistema y cuando se transfiere calor a éste.

**5.19** (a)  $\Delta E = -152 \text{ kJ}$ , exotérmico (b)  $\Delta E = +0.75 \text{ kJ}$ , endotérmico (c)  $\Delta E = +14 \text{ kJ}$ , endotérmico **5.21** (a) El sistema (iii) es endotérmico. (b)  $\Delta E < 0$  en el sistema (iii). (c)  $\Delta E > 0$  en los sistemas (i) y (ii). **5.23** (a) Puesto que el sistema realiza poco o ningún trabajo en el caso (2), el gas absorbe casi toda la energía en forma de calor; el gas del caso (2) tendrá la temperatura más alta. (b) En el caso (2)  $w \approx 0$  y  $q \approx 100 \text{ J}$ . En el caso (1) se utilizará una cantidad importante de energía para realizar trabajo sobre el entorno ( $-w$ ), pero parte de ella se absorberá como calor ( $+q$ ). (c)  $\Delta E$  es más grande en el caso (2) porque los 100 J aumentan la energía interna del sistema, en vez de ser parte de la energía que realiza trabajo sobre el entorno.

**5.25** (a) Una función de estado es una propiedad que depende exclusivamente del estado físico (presión, temperatura, etc.) del sistema, no de la ruta seguida para llegar al estado actual. (b) La energía interna es una función de estado; el trabajo *no* es una función de estado. (c) La temperatura es una función de estado; no importa cuán caliente o fría haya estado la muestra, la temperatura depende sólo de su condición actual.

**5.27** (a) Con respecto a los numerosos procesos que se llevan a cabo a presión atmosférica constante, el cambio de entalpía es una medida significativa del cambio de energía asociado al proceso. (b) Sólo en condiciones de presión constante es el  $\Delta H$  de un proceso igual al calor que se transfiere durante el proceso. (c) El proceso es exotérmico. **5.29** (a)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(l) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{CO}_2(g)$ ,  $\Delta H = -871.7 \text{ kJ}$

(b)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(l) + 2\text{O}_2(g)$



**5.31** El reactivo,  $2\text{Cl}(g)$ , tiene la entalpía más grande.

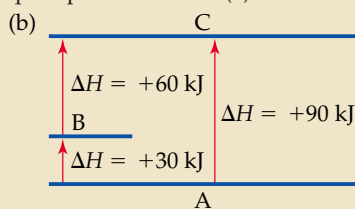
**5.33** (a) Exotérmica (b)  $-59 \text{ kJ}$  de calor transferido (c) se producen  $6.43 \text{ g}$  de  $\text{MgO}$  (d)  $+112 \text{ kJ}$  de calor absorbido

**5.35** (a)  $-35.4 \text{ kJ}$  (b)  $-0.759 \text{ kJ}$  (c)  $+12.3 \text{ J}$  **5.37** A presión constante,  $\Delta E = \Delta H - P \Delta V$ . Es preciso conocer los valores ya sea de  $P$  y  $\Delta V$  o de  $T$  y  $\Delta n$  para calcular  $\Delta E$  a partir de  $\Delta H$ .

**5.39**  $\Delta E = -125 \text{ kJ}$ ,  $\Delta H = -89 \text{ kJ}$  **5.41** (a)  $\Delta H = +726.5 \text{ kJ}$  (b)  $\Delta H = -1453 \text{ kJ}$  (c) Es más probable que se favorezca termodinámicamente la reacción directa exotérmica. (d) La va-

porización es endotérmica. Si el producto fuera  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , la reacción sería más endotérmica y tendría un  $\Delta H$  negativo más pequeño. **5.43** (a)  $\text{J}/^\circ\text{C}$  o  $\text{J}/\text{K}$  (b)  $\text{J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$  o  $\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$  **5.45** (a)  $4.184 \text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$  (b)  $774 \text{ J}/^\circ\text{C}$  (c)  $904 \text{ kJ}$  **5.47**  $3.47 \times 10^4 \text{ J}$  **5.49**  $\Delta H = -45.7 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{NaOH}$  **5.51**  $\Delta E_r = -25.5 \text{ kJ/g}$  de  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  o  $-2.75 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  **5.53** (a) Capacidad calorífica del calorímetro completo =  $14.4 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$  (b)  $5.40^\circ\text{C}$

**5.55** Si una reacción se puede describir como una serie de pasos, el  $\Delta H$  de la reacción es la suma de los cambios de entalpía de cada paso. En tanto se pueda describir una ruta de la que se conozca el  $\Delta H$  de cada paso, se puede calcular el  $\Delta H$  de cualquier proceso. **5.57** (a)  $\Delta H = +90 \text{ kJ}$



El proceso de formación de C a partir de A se puede describir como la formación de B a partir de A y de C a partir de B.

**5.59**  $\Delta H = -1300.0 \text{ kJ}$  **5.61**  $\Delta H = -2.49 \times 10^3 \text{ kJ}$  **5.63** (a) Las condiciones estándar de los cambios de entalpía son  $P = 1 \text{ atm}$  y cierta temperatura común, que por lo regular es de  $298 \text{ K}$ .

(b) La entalpía de formación es el cambio de entalpía que se produce cuando se forma un compuesto a partir de sus elementos. (c) La entalpía estándar de formación,  $\Delta H_f^\circ$ , es el cambio de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos en su estado estándar.

**5.65** Sí, aún sería posible tener tablas de entalpías estándar de formación como la tabla 5.3. Las entalpías estándar de formación son la diferencia neta de entalpía entre un compuesto y los elementos que lo constituyen en su estado estándar. Cualquiera que sea el valor de la entalpía de formación de los elementos, la magnitud de la diferencia de entalpías debe ser la misma (suponiendo la misma estequiometría de reacción).

**5.67** (a)  $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{NH}_3(g)$ ,  $\Delta H_f^\circ = -46.19 \text{ kJ}$

(b)  $\frac{1}{8}\text{S}_8(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{SO}_2(g)$ ,  $\Delta H_f^\circ = -296.9 \text{ kJ}$

(c)  $\text{Rb}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{RbClO}_3(s)$ ,  $\Delta H_f^\circ = -392.4 \text{ kJ}$

(d)  $\text{N}_2(g) + 2\text{H}_2(g) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(s)$ ,

$\Delta H_f^\circ = -365.6 \text{ kJ}$  **5.69**  $\Delta H_r^\circ = -847.6 \text{ kJ}$

**5.71** (a)  $\Delta H_r^\circ = -196.6 \text{ kJ}$  (b)  $\Delta H_r^\circ = 37.1 \text{ kJ}$

(c)  $\Delta H_r^\circ = -556.7 \text{ kJ}$  (d)  $\Delta H_r^\circ = -68.3 \text{ kJ}$

**5.73**  $\Delta H_f^\circ = -248 \text{ kJ}$  **5.75**  $\Delta H_f^\circ = -924.8 \text{ kJ}$

**5.77** (a)  $\text{C}_8\text{H}_{18}(l) + \frac{25}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow 8\text{CO}_2(g) + 9\text{H}_2\text{O}(g)$ ,

$\Delta H = -5069 \text{ kJ}$  (b)  $8\text{C}(s, \text{gr}) + 9\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}(l)$

(c)  $\Delta H_f^\circ = -255 \text{ kJ}$  **5.79** (a) El valor energético es la cantidad

de calor que se desprende cuando se quema 1 gramo de una sustancia (combustible). (b) la glucosa  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , es el azúcar de la sangre. Es importante porque la glucosa es el combustible que transporta la sangre a las células, donde se quema para producir energía en el organismo. (c)  $5 \text{ g}$  de grasa

**5.81**  $104 \text{ o } 1 \times 10^2 \text{ Cal/porción}$  **5.83**  $59.7 \text{ Cal}$  **5.85** (a)

$\Delta H_{\text{comb}} = -1850 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $-1926 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,

$-2044 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_3\text{H}_8$  (b)  $\Delta H_{\text{comb}} = -4.61 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$   $\text{C}_3\text{H}_4$ ,

$-4.58 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$  de  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $-4.635 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$  de  $\text{C}_3\text{H}_8$

(c) Estas tres sustancias producen cantidades casi idénticas de calor por unidad de masa, pero el propano tiene un rendimiento ligeramente mayor que las otras dos. **5.87** (a)  $469.4 \text{ m/s}$

(b)  $5.124 \times 10^{-21} \text{ J}$  (c)  $3.086 \text{ kJ/mol}$  **5.90** La reacción espontánea de las bolsas de aire es probablemente exotérmica, con  $-\Delta H$

y, por tanto,  $-q$ . Cuando la bolsa se infla, el sistema realiza trabajo; por tanto, el signo de  $w$  también es negativo. **5.93** (a)  $q = 0$ ,

$w > 0$ ,  $\Delta E > 0$  (b) El signo de  $q$  es negativo. Los cambios de estado que se describen en ambos casos son idénticos.  $\Delta E$  es el mismo en los dos casos, pero la distribución de la energía

transferida como trabajo o como calor es diferente en las dos situaciones.

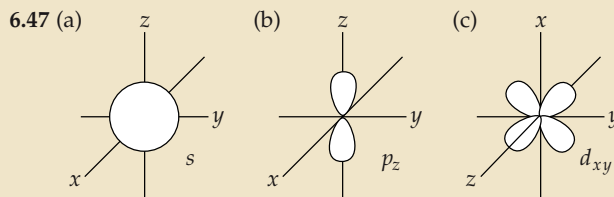
5.96  $1.8 \times 10^4$  o 18,000 ladrillos

5.100 (a, b)  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\Delta H^\circ = -496.9 \text{ kJ}$ ;  $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\Delta H^\circ = -607.4 \text{ kJ}$ ;  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\Delta H^\circ = -890.4 \text{ kJ}$  (c) Suponiendo que está presente un exceso de  $\text{O}_2(\text{g})$ , la reacción que produce  $\text{CO}_2(\text{g})$  tiene el  $\Delta H$  más negativo por mol de  $\text{CH}_4$  quemado y, por tanto, los productos termodinámicamente más estables. 5.103 1,3 Butadieno: (a)  $\Delta H = -2543.4 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_4\text{H}_6$  (b)  $47 \text{ kJ/g}$  (c) 11.18% de H. 1-Buteno: (a)  $\Delta H = -2718.5 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_4\text{H}_8$  (b)  $48 \text{ kJ/g}$  (c) 14.37% de H. *n*-Butano: (a)  $\Delta H = -2878.5 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (b)  $50 \text{ kJ/g}$  (c) 17.34% de H. (d) A medida que el % en masa de H aumenta, también crece el valor energético (kJ/g) del hidrocarburo, con respecto a un mismo número de átomos de C. Una gráfica de los datos sugiere que el % en masa de H y el valor energético son directamente proporcionales cuando el número de átomos de C es constante. 5.107 (a)  $1.479 \times 10^{-18} \text{ J/molécula}$  (b)  $1 \times 10^{-15} \text{ J/fotón}$ . El fotón de rayos X tiene aproximadamente 1000 veces más energía que la generada por la combustión de una molécula de  $\text{CH}_4(\text{g})$ . 5.111 (a) 3.18 g de Cu (b)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (c)  $\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 2\text{KOH}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ ,  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  (d)  $\Delta H = -52 \text{ kJ}$

### Capítulo 6

6.1 (a) Metros (b) 1/segundos (c) metros/segundo 6.3 (a) Verdadero (b) Falso. La frecuencia de la radiación disminuye conforme la longitud de onda aumenta. (c) Falso. La luz ultravioleta tiene longitudes de onda más cortas que la luz visible. (d) Falso. La radiación electromagnética y las ondas sonoras viajan a diferentes velocidades. 6.5 longitud de onda de rayos X < ultravioleta < luz verde < luz roja < infrarrojo < ondas de radio 6.7 (a)  $6.63 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$  (b)  $1.18 \times 10^{-8} \text{ m}$  (c) ninguna es visible (d)  $2.25 \times 10^6 \text{ m}$  6.9  $6.88 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ; azul 6.11 (a) Cuantización significa que la energía sólo se puede absorber o emitir en cantidades específicas o múltiplos de esas cantidades. Esta cantidad mínima de energía es igual al producto de una constante por la frecuencia de la radiación absorbida o emitida;  $E = h\nu$ . (b) En las actividades ordinarias, los objetos macroscópicos como nuestro cuerpo ganan y pierden cantidades de energía mucho mayores que un solo cuanto  $h\nu$ . La ganancia o pérdida de este cuanto de energía, relativamente minúsculo, pasa inadvertida. 6.13 (a)  $2.45 \times 10^{-19} \text{ J}$  (b)  $1.80 \times 10^{-20} \text{ J}$  (c) 25.3 nm; ultravioleta 6.15 (a)  $\lambda = 3.3 \mu\text{m}$ ,  $E = 6.0 \times 10^{-20} \text{ J}$ ;  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,  $E = 1.29 \times 10^{-15} \text{ J}$  (b) El fotón de 3.3  $\mu\text{m}$  está en la región infrarroja, y el fotón de 0.154 nm, está en la región de los rayos X; el fotón de rayos X tiene más energía. 6.17 (a)  $6.11 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}$  (b) 368 kJ/mol (c)  $1.64 \times 10^{15}$  fotones 6.19  $8.1 \times 10^{16}$  fotones/s 6.21 (a)  $E_{\text{min}} = 7.22 \times 10^{-19} \text{ J}$  (b)  $\lambda = 275 \text{ nm}$  (c)  $E_{120} = 1.66 \times 10^{-18} \text{ J}$ . El exceso de energía del fotón de 120 nm se convierte en la energía cinética del electrón emitido.  $E_c = 9.3 \times 10^{-19} \text{ J/electrón}$ . 6.23 Aplicada a los átomos, la noción de energías cuantizadas significa que sólo se permiten ciertos valores de  $\Delta E$ . Éstos se hallan representados por las líneas de los espectros de emisión de los átomos excitados. 6.25 (a) Se emite (b) se absorbe (c) se emite 6.27  $E_2 = -5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $E_6 = -0.606 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $\Delta E = 4.84 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $\lambda = 410 \text{ nm}$ ; visible, violeta. 6.29 (a) Sólo las líneas con  $n_f = 2$  representan valores de  $\Delta E$  y longitudes de onda que se encuentran en la región visible del espectro. Las líneas con  $n_f = 1$  tienen longitudes de onda más cortas, y las líneas con  $n_f > 2$  tienen longitudes de onda más largas que la radiación visible. (b)  $n_i = 3$ ,  $n_f = 2$ ;  $\lambda = 6.56 \times 10^{-7} \text{ m}$ ; ésta es la línea roja a 656 nm.  $n_i = 4$ ,  $n_f = 2$ ;  $\lambda = 4.86 \times 10^{-7} \text{ m}$ ; ésta es la línea azul a 486 nm.  $n_i = 5$ ,  $n_f = 2$ ;  $\lambda = 4.34 \times 10^{-7} \text{ m}$ ; ésta es la línea violeta a 434 nm. 6.31 (a) Región ultravioleta (b)  $n_i = 6$ ,  $n_f = 1$  6.33 (a)  $\lambda = 5.6 \times 10^{-37} \text{ m}$  (b)  $\lambda = 2.65 \times 10^{-34} \text{ m}$  (c)  $\lambda = 2.3 \times 10^{-13} \text{ m}$  6.35  $4.14 \times 10^3 \text{ m/s}$  6.37 (a)  $\Delta x \geq 4 \times 10^{-27} \text{ m}$  (b)  $\Delta x \geq 3 \times 10^{-10} \text{ m}$  6.39 El modelo de Bohr establece con absoluta certeza que el electrón del hidrógeno se en-

cuentra a 0.53 Å del núcleo. El modelo mecánico cuántico es un modelo estadístico que establece la probabilidad de hallar el electrón en ciertas regiones alrededor del núcleo. Si bien 0.53 Å es el radio de máxima probabilidad, esa probabilidad siempre es menor del 100%. 6.41 (a)  $n = 4$ ,  $l = 3, 2, 1, 0$  (b)  $l = 2$ ,  $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$  6.43 (a)  $3p$ :  $n = 3$ ,  $l = 1$  (b)  $2s$ :  $n = 2$ ,  $l = 0$  (c)  $4f$ :  $n = 4$ ,  $l = 3$  (d)  $5d$ :  $n = 5$ ,  $l = 2$  6.45 (a) imposible;  $1p$  (b) posible (c) posible (d) imposible,  $2d$



6.49 (a) Los orbitales 1s y 2s del átomo de hidrógeno tienen la misma forma esférica general, pero el orbital 2s tiene una extensión radial mayor y un nodo más que el orbital 1s. (b) Un orbital 2p individual es direccional en cuanto a que su densidad electrónica se concentra a lo largo de uno de los tres ejes cartesianos del átomo. El orbital  $d_{x^2-y^2}$  tiene densidad electrónica a lo largo de los ejes  $x$  y  $y$ , en tanto que el orbital  $p_x$  tiene densidad sólo a lo largo del eje  $x$ . (c) La distancia media de un electrón con respecto al núcleo en un orbital 3s es mayor que la de un electrón en un orbital 2s. (d)  $1s < 2p < 3d < 4f < 6s$  6.51 (a) En el átomo de hidrógeno, los orbitales con el mismo número cuántico principal,  $n$ , tienen la misma energía. (b) En un átomo con muchos electrones, con respecto a un valor de  $n$  dado, la energía de los orbitales aumenta con el valor de  $l$ :  $s < p < d < f$  6.53 (a)  $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  (b) un imán con un intenso campo magnético no homogéneo (c) deben tener diferentes valores de  $m_s$ ; el principio de exclusión de Pauli 6.55 (a) 10 (b) 2 (c) 6 (d) 14 6.57 (a) Cada cuadrado representa un orbital. (b) El sentido de las medias flechas representa el espín electrónico. (c) No. En el Be no hay electrones en subcapas con orbitales degenerados, por lo que no se aplica la regla de Hund. 6.59 (a) Cs,  $[\text{Xe}]6s^1$  (b) Ni,  $[\text{Ar}]4s^23d^8$  (c) Se,  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$  (d) Cd,  $[\text{Kr}]5s^24d^{10}$  (e) Ac,  $[\text{Rn}]7s^26d^1$  (f) Pb,  $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$

6.61 (a) S 

↑↓	↑↓	↑	↑	↑
3s	3p			

(b) Sr 

↑↓
5s

(c) Fe 

↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
4s	3d					

(d) Zr 

↑↓	↑	↑				
5s	4d					

(e) Sb 

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
5s	4d			5p			

(f) U 

↑↓	↑	↑	↑						↑				
7s	5f							6d					

(a) 2 electrones no apareados (b) 0 electrones no apareados (c) 4 electrones no apareados (d) 2 electrones no apareados (e) 3 electrones no apareados (f) 4 electrones no apareados 6.63 (a) Mg (b) Al (c) Cr (d) Te 6.65 (a) El quinto electrón llenaría la subcapa 2p antes que la 3s. (b) O bien el centro es [He], o la configuración electrónica externa debe ser  $3s^23p^3$ . (c) La subcapa 3p se llenaría antes que la 3d. 6.67 (a)  $\lambda_A = 3.6 \times 10^{-8} \text{ m}$ ,  $\lambda_B = 8.0 \times 10^{-8} \text{ m}$  (b)  $\nu_A = 8.4 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu_B = 3.7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  (c) A, ultravioleta; B, ultravioleta 6.69 46.7 min 6.71  $1.6 \times 10^{18}$  fotones 6.73  $3.6 \times 10^6$  fotones/s,  $1.3 \times 10^{-12} \text{ J/s}$  6.75 (a) La radiación del Sol es un espectro continuo. Cuando los átomos gaseosos de la atmósfera solar se exponen a esta radiación, los electrones

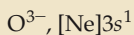
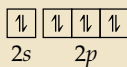
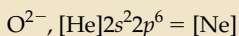
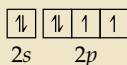
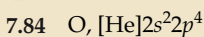
de estos átomos pasan de su estado basal a uno de varios estados excitados permisibles. Por tanto, las líneas oscuras son las longitudes de onda que corresponden a los cambios de energía permisibles de los átomos de la atmósfera solar. El fondo continuo comprende todas las demás longitudes de onda de la radiación solar. (b) El científico debe registrar el espectro de absorción del neón puro o de otros elementos de interés. Las líneas negras deben aparecer a las mismas longitudes de onda independientemente de la fuente del neón. **6.77**  $v = 1.02 \times 10^7$  m/s  
**6.79** (a)  $l$  (b)  $n$  y  $l$  (c)  $m_s$  (d)  $m_l$  **6.81** (a) 1 (b) 3 (c) 5 (d) 9 **6.83** (a) El plano  $xy$ , donde  $z = 0$  (b) los planos  $yz$  y  $xz$ , donde  $x = 0$  y  $y = 0$  (c) los planos en que cruzan los ejes  $x$  y  $y$  y contienen el eje  $z$ , donde  $x^2 - y^2 = 0$  **6.85** Mt, [Rn] $7s^25f^{14}6d^7$  **6.87**  $1.7 \times 10^{28}$  fotones

### Capítulo 7

**7.1** Mendeleev colocó los elementos con propiedades químicas y físicas semejantes dentro de una familia o columna de la tabla, y dejó espacios en blanco para los elementos aún no descubiertos. Predijo propiedades de los "espacios en blanco" con base en las propiedades de otros elementos de la familia y laterales a ella. **7.3** (a) La carga nuclear efectiva,  $Z_{ef}$ , es una representación del campo eléctrico promedio que experimenta un solo electrón. Es el ambiente promedio creado por el núcleo y los demás electrones de la molécula, expresado como una carga neta positiva situada en el núcleo. (b) De izquierda a derecha al cruzar un período, la carga nuclear efectiva aumenta. **7.5** (a) K,  $1+$  (b) Br,  $7+$  **7.7** Los electrones con  $n = 3$  del Kr experimentan una carga nuclear efectiva más grande y, por tanto, tienen mayor probabilidad de estar más cerca del núcleo. **7.9** Los radios atómicos están determinados por las distancias entre los átomos en diversas situaciones. Los radios de enlace se calculan a partir de la separación internuclear de dos átomos unidos por un enlace químico. Los radios de no enlace se calculan a partir de la separación internuclear entre dos átomos gaseosos que chocan y se apartan pero no se enlazan. **7.11**  $1.44 \text{ \AA}$   
**7.13** A partir de la suma de los radios atómicos,  $As-I = 2.54 \text{ \AA}$ . Esto se aproxima mucho al valor experimental de  $2.55 \text{ \AA}$ .  
**7.15** (a) disminuye (b) aumenta (c)  $F < S < P < As$   
**7.17** (a)  $Be < Mg < Ca$  (b)  $Br < Ge < Ga$  (c)  $Si < Al < Ti$   
**7.19** (a) Al quitar un electrón a un átomo neutro se reducen las repulsiones electrostáticas, la carga nuclear efectiva aumenta y el catión es más pequeño. (b) La repulsión electrostática adicional creada al agregar un electrón a un átomo neutro disminuye la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia, y aumenta el tamaño del anión. (c) Al descender por una columna, los electrones de valencia están más alejados del núcleo, y experimentan mayor protección por parte de los electrones centrales. La mayor extensión radial de los electrones de valencia compensa con creces el aumento de  $Z$ .  
**7.21** La esfera azul es un metal; su tamaño disminuye al reaccionar, lo cual es característico del cambio de radio cuando un átomo metálico forma un catión. La esfera roja es un no metal; su tamaño aumenta al reaccionar, lo cual es característico del cambio de radio cuando un átomo no metálico forma un anión.  
**7.23** (a) Una serie *isoelectrónica* es un grupo de átomos o iones que tienen el mismo número de electrones. (b) (i)  $Cl^-$ : Ar (ii)  $Se^{2-}$ : Kr (iii)  $Mg^{2+}$ : Ne **7.25** (a) Puesto que en una serie isoelectrónica el número de electrones es el mismo, por lo regular los efectos de repulsión y protección son semejantes con respecto a las diferentes partículas. A medida que  $Z$  aumenta, los electrones de valencia son atraídos con más fuerza hacia el núcleo y el tamaño de la partícula disminuye. (b) Un electrón  $2p$  del  $Na^+$  **7.27** (a)  $Se < Se^{2-} < Te^{2-}$  (b)  $Co^{3+} < Fe^{3+} < Fe^{2+}$  (c)  $Ti^{4+} < Sc^{3+} < Ca$  (d)  $Be^{2+} < Na^+ < Ne$  **7.29**  $Te(g) \rightarrow Te^+(g) + e^-$ ;  $Te^+(g) \rightarrow Te^{2+}(g) + e^-$ ;  $Te^{2+}(g) \rightarrow Te^{3+}(g) + e^-$  **7.31** (a) De acuerdo con la ley de Coulomb, la energía de un electrón en un átomo es negativa. Para aumentar la energía

del electrón y extraerlo del átomo, es necesario agregar energía al átomo. La energía de disociación, el  $\Delta E$  de este proceso, es positiva. (b) El F tiene una primera energía de disociación más grande que el O porque el F tiene una  $Z_{ef}$  mayor y los electrones externos de ambos elementos están aproximadamente a la misma distancia del núcleo. (c) La segunda energía de disociación de un elemento es mayor que la de primera energía de disociación, porque se requiere más energía para vencer la mayor  $Z_{ef}$  del catión  $1+$  que la del átomo neutro. **7.33** (a) Cuanto más pequeño es el átomo, tanto más grande es su primera energía de disociación (de los elementos no radiactivos). (b) El He tiene la primera energía de disociación más grande, y el Cs, la más pequeña. **7.35** (a) Ne (b) Mg (c) Cr (d) Br (e) Ge **7.37** (a)  $Sb^{3+}$ , [Kr] $5s^24d^{10}$  (b)  $Ga^+$ , [Ar] $4s^23d^{10}$  (c)  $P^{3-}$ , [Ne] $3s^23p^6$  o [Ar] (d)  $Cr^{3+}$ , [Ar] $3d^3$  (e)  $Zn^{2+}$ , [Ar] $3d^{10}$  (f)  $Ag^+$ , [Kr] $4d^{10}$  **7.39** (a)  $Co^{2+}$ , [Ar] $3d^7$ , 3 electrones no apareados (b)  $In^+$ , [Kr] $5s^24d^{10}$ , 0 electrones no apareados **7.41** Energía de disociación:  $Se(g) \rightarrow Se^+(g) + e^-$ ;  $[Ar]4s^23d^{10}4p^4 \rightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^3$ ; afinidad electrónica:  $Se(g) + e^- \rightarrow Se^-(g)$ ;  $[Ar]4s^23d^{10}4p^4 \rightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^5$   
**7.43**  $Li + 1e^- \rightarrow Li^-$ ;  $[He]2s^1 \rightarrow [He]2s^2$ ;  $Be + 1e^- \rightarrow Be^-$ ;  $[He]2s^2 \rightarrow [He]2s^2p^1$ . La adición de un electrón al Li completa la subcapa  $2s$ . El electrón adicional experimenta prácticamente la misma carga nuclear que el otro electrón de valencia, hay una estabilización neta y  $\Delta E$  es negativo. Un electrón adicional en el Be ocuparía la subcapa  $2p$ , de mayor energía. Este electrón está protegido de la carga nuclear completa por los electrones  $2s$ , y no experimenta una estabilización energética; el  $\Delta E$  es positivo. **7.45** Cuanto más pequeña es la primera energía de disociación de un elemento, tanto mayor es el carácter metálico de ese elemento. **7.47** (a) Li (b) Na (c) Sn (d) Al **7.49** Iónicos:  $MgO$ ,  $Li_2O$ ,  $Y_2O_3$ ; moleculares:  $SO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $N_2O$ ,  $XeO_3$ . Los compuestos iónicos se forman combinando un metal y un no metal; los compuestos moleculares están formados de dos o más no metales. **7.51** (a) Un óxido ácido disuelto en agua produce una disolución ácida; un óxido básico disuelto en agua produce una disolución básica. (b) Los óxidos de los no metales, como el  $SO_3$ , son ácidos; los óxidos de los metales, como el  $CaO$ , son básicos. **7.53** (a)  $BaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(ac)$  (b)  $FeO(s) + 2HClO_4(ac) \rightarrow Fe(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l)$  (c)  $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac)$  (d)  $CO_2(g) + 2NaOH(ac) \rightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$   
**7.55** (a) Na, [Ne] $3s^1$ ; Mg, [Ne] $3s^2$  (b) Al formar iones, ambos adoptan la configuración estable del Ne; el Na pierde un electrón, y el Mg, dos electrones para alcanzar esta configuración. (c) La carga nuclear efectiva del Mg es más grande; por tanto, su energía de disociación es mayor. (d) El Mg es menos reactivo porque tiene una energía de disociación más grande. (e) El radio atómico del Mg es más pequeño porque la carga nuclear efectiva es mayor. **7.57** (a) El Ca es más reactivo porque su energía de disociación es menor que la del Mg. (b) El K es más reactivo porque su energía de disociación es menor que la del Ca. **7.59** (a)  $2K(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2KCl(s)$  (b)  $SrO(s) + H_2O(l) \rightarrow Sr(OH)_2(ac)$  (c)  $4Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2Li_2O(s)$  (d)  $2Na(s) + S(l) \rightarrow Na_2S(s)$  **7.61** H,  $1s^1$ ; Li, [He]  $2s^1$ ; F, [He] $2s^22p^5$ . Al igual que el Li, el H tiene un solo electrón de valencia, y su número de oxidación más común es  $+1$ . Al igual que el F, el H necesita un solo electrón para adoptar la configuración electrónica estable del gas noble más próximo, tanto el H como el F pueden existir en el estado de oxidación  $-1$ . **7.63** (a) F, [He]  $2s^22p^5$ ; Cl, [Ne]  $3s^23p^5$  (b) F y Cl están en el mismo grupo, y ambos adoptan una carga iónica de  $1-$ . (c) Los electrones de valencia  $2p$  del F están más cerca del núcleo y son retenidos más fuertemente que los electrones  $3p$  del Cl; por tanto, la energía de disociación del F es mayor. (d) La gran energía de disociación del F, aunada a una afinidad elec-

trónica exotérmica relativamente grande, lo hace más reactivo que el Cl hacia el H<sub>2</sub>O. (e) Aunque el F tiene aproximadamente la misma carga nuclear efectiva que el Cl, su pequeño radio atómico origina grandes repulsiones cuando se agrega un electrón adicional; por tanto, la afinidad electrónica del F es menos exotérmica que la del Cl. (f) Los electrones de valencia 2*p* del F están más cerca del núcleo; por tanto, el radio atómico es más pequeño que el del Cl. **7.65** En las condiciones ambientales ordinarias, todos los elementos del grupo 8A son gases extremadamente poco reactivos; es por esto que el nombre de "gases inertes" pareció apropiado. No es apropiado porque se ha descubierto que tanto el Xe como el Kr reaccionan con sustancias con una gran tendencia a extraer electrones, como el F<sub>2</sub>. **7.67** (a) 2O<sub>3</sub>(g) → 3O<sub>2</sub>(g) (b) Xe(g) + F<sub>2</sub>(g) → XeF<sub>2</sub>(g); Xe(g) + 2F<sub>2</sub>(g) → XeF<sub>4</sub>(s); Xe(g) + 3F<sub>2</sub>(g) → XeF<sub>6</sub>(s) (c) S(s) + H<sub>2</sub>(g) → H<sub>2</sub>S(g) (d) 2F<sub>2</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O(l) → 4HF(ac) + O<sub>2</sub>(g) **7.69** (a) El Te tiene más carácter metálico y es mejor conductor eléctrico. (b) A temperatura ambiente, las moléculas de oxígeno son diatómicas y existen en fase gaseosa. Las moléculas de azufre son anillos de 8 miembros y existen en el estado sólido. (c) El cloro es en general más reactivo que el bromo porque los átomos de Cl tienen una afinidad electrónica mayor (más exotérmica) que los átomos de Br. **7.71** Hasta Z = 83, hay tres casos en que los pesos atómicos se invierten con respecto a los números atómicos: Ar y K; Co y Ni; Te e I. En cada caso el isótopo más abundante del elemento de número atómico mayor tiene un protón más, pero menos neutrones que el elemento de número atómico menor. Debido al menor número de neutrones, el elemento con Z más grande tiene un peso atómico menor que lo esperado. **7.73** (a) Na (b) Si<sup>3+</sup> (c) Cuanto mayor es la carga nuclear efectiva que experimenta un electrón de valencia, tanto más grande es la energía de disociación de ese electrón. Según la tabla 7.2, la I<sub>1</sub> del Na es de 496 kJ/mol. La I<sub>4</sub> del Si es de 4360 kJ/mol. **7.76** (a) Distancia Mo-F = 2.16 Å (b) distancia S-F = 1.73 Å (c) distancia Cl-F = 1.70 Å **7.79** La subcapa 4*f* completa del Hf origina un cambio mucho mayor de Z y Z<sub>ef</sub> al pasar del Zr al Hf que al pasar del Y al La. Este aumento más grande de Z<sub>ef</sub> al pasar del Zr al Hf da lugar a un menor crecimiento del radio atómico que al pasar del Y al La. **7.82** Energía de disociación de F<sup>-</sup>: F<sup>-</sup>(g) → F(g) + 1e<sup>-</sup>; afinidad electrónica del F<sup>-</sup>: F(g) + 1e<sup>-</sup> → F<sup>-</sup>(g). Los dos procesos son cada uno el inverso del otro. Las energías tienen la misma magnitud pero signos opuestos. I<sub>1</sub>(F<sup>-</sup>) = -E(F).



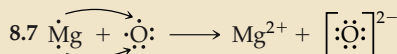
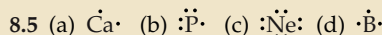
El tercer electrón se agregaría al orbital 3s, que está más lejos del núcleo y más fuertemente protegido por el centro de [Ne]. La atracción neta de este electrón 3s hacia el núcleo de oxígeno no es lo suficientemente grande como para que el O<sup>3-</sup> sea una partícula estable.

**7.86** (a) Los metales del grupo 2B tienen subcapas (n - 1)*d* completas. Un electrón adicional ocuparía una subcapa *np* y estaría protegido en grado importante por los electrones tanto *ns* como (n - 1)*d*. Esto no representa un estado de menor energía que el átomo neutro y un electrón libre. (b) Los elementos del grupo 1B tienen la configuración electrónica general ns<sup>1</sup>(n - 1)*d*<sup>10</sup>. Un electrón adicional completaría la subcapa *ns* y experimentaría repulsión hacia el otro electrón *ns*. Al descender por el grupo, el tamaño de la subcapa *ns* aumenta y los

efectos de repulsión disminuyen; por tanto, la carga nuclear efectiva aumenta y las afinidades electrónicas se tornan más negativas. **7.89** O<sub>2</sub> < Br<sub>2</sub> < K < Mg. O<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub> son no metales no polares. El O<sub>2</sub>, de masa molar mucho menor, debe tener el punto de fusión más bajo. K y Mg son sólidos metálicos con puntos de fusión más altos que los dos no metales. Puesto que los metales alcalinotérreos son típicamente más duros, más densos y de punto de fusión más alto que los metales alcalinos, el Mg debe tener el punto de fusión más alto del grupo. Las tablas 7.4, 7.5, 7.6 y 7.7 confirman este orden de puntos de fusión. **7.91** La energía de disociación aumenta al avanzar una posición a la derecha en una fila horizontal de la tabla, y disminuye al descender una posición en una familia. De modo análogo, el tamaño atómico disminuye al avanzar una posición a la derecha y aumenta al descender. Así pues, dos elementos como el Li y el Mg, que guardan una relación en diagonal, tienden a tener energías de disociación y tamaños atómicos semejantes, lo cual da origen a ciertas similitudes de comportamiento químico. **7.94** En términos de energía de disociación y de afinidad electrónica, el cloro y el bromo están mucho más próximos al carbono que a los metales. El carbono tiene una tendencia mucho mayor que un metal a conservar sus electrones, y ejerce al menos cierta atracción sobre los electrones de otros elementos. Es poco probable que el carbono forme un catión simple; por tanto, los compuestos de carbono con halógenos son moleculares, no iónicos. **7.96** (a) Li, [He]2s<sup>1</sup>; Z<sub>ef</sub> ≈ 1+. (b) I<sub>1</sub> ≈ 5.45 × 10<sup>-19</sup> J/átomo ≈ 328 kJ/mol (c) El valor estimado de 328 kJ/mol es menor que el valor de 520 kJ/mol de la tabla 7.4. Nuestra estimación de la Z<sub>ef</sub> representa un límite inferior; los electrones del centro de [He] no protegen perfectamente el electrón 2s de la carga nuclear. (d) con base en la energía de disociación experimental, Z<sub>ef</sub> = 1.26. Este valor es mayor que el estimado en el inciso (a), en concordancia con la explicación del inciso (c). **7.99** (a) Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (b) Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(s) + 3H<sub>2</sub>O(l) → 3MgO(s) + 2NH<sub>3</sub>(g); la fuerza motriz es la producción de NH<sub>3</sub>(g) (c) 17% de Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (d) 3Mg(s) + 2NH<sub>3</sub>(g) → Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(s) + 3H<sub>2</sub>(g). El NH<sub>3</sub> es el reactivo limitante, y se forman 0.46 g de H<sub>2</sub>. (e) ΔH<sup>o</sup><sub>rxn</sub> = -368.70 kJ

## Capítulo 8

**8.1** (a) Los electrones de valencia son los que participan en la formación de enlaces químicos. Por lo regular, esto representa los electrones que están fuera de la configuración central de gas noble del átomo, aunque a veces son sólo los electrones de la capa externa. (b) Un átomo de nitrógeno tiene 5 electrones de valencia. (c) El átomo (Si) tiene 4 electrones de valencia. **8.3** P, 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>. Un electrón 3s es un electrón de valencia; un electrón 2s (o 1s) es un electrón de no valencia. El electrón de valencia 3s participa en la formación de enlaces; no así el electrón de no valencia 2s o 1s.

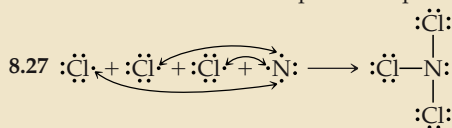


**8.9** El K pierde un solo electrón de valencia, en tanto que el Ca pierde dos electrones para alcanzar un octeto completo. La extracción de un electrón central ya sea del K<sup>+</sup> o del Ca<sup>2+</sup> sería energéticamente desfavorable porque los electrones centrales se encuentran estabilizados por una intensa atracción electrostática por parte del núcleo. Incluso una energía de red grande no es suficiente para favorecer la extracción de un electrón central. **8.11** (a) AlF<sub>3</sub> (b) K<sub>2</sub>S (c) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> **8.13** (a) Sr<sup>2+</sup>, [Kr], configuración de gas noble (b) Ti<sup>2+</sup>, [Ar]3d<sup>2</sup> (c) Se<sup>2-</sup>, [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup> = [Kr], configuración de gas noble (d) Ni<sup>2+</sup>, [Ar]3d<sup>8</sup> (e) Br<sup>-</sup>, [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup> = [Kr], configuración de gas noble (f) Mn<sup>3+</sup>, [Ar]3d<sup>4</sup> **8.15** (a) La energía de red es la energía necesaria para separar totalmente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos. (b) La magnitud de la energía de red depende de la magnitud de las cargas de

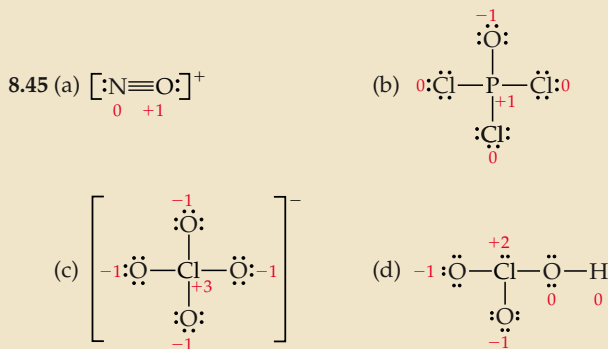
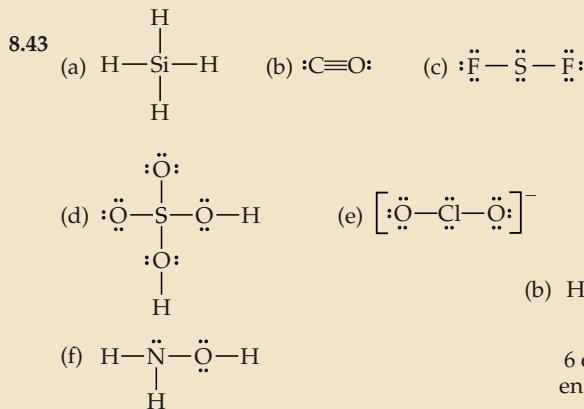
los dos iones, de su radio y de la disposición de los iones en la red.

8.17 KF, 808 kJ/mol; CaO, 3414 kJ/mol; ScN, 7547 kJ/mol.

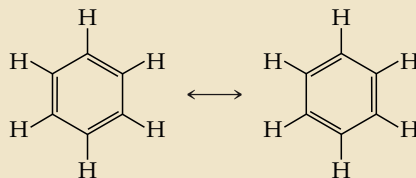
En los tres compuestos las distancias interiónicas son semejantes. En el caso de compuestos con separaciones iónicas similares, las energías de red deben estar relacionadas, de igual modo, al producto de las cargas de los iones. La relación entre las energías de red antes citadas es de aproximadamente 1:4:9. Las variaciones ligeras se deben a las pequeñas diferencias de separación iónica. 8.19 Puesto que los dos compuestos tienen las mismas cargas iónicas, las separaciones del KBr y del CsCl deben ser aproximadamente iguales. 8.21 La gran energía de atracción entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{O}^{2-}$  con cargas opuestas compensa con creces la energía que se requiere para formar  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  a partir de los átomos neutros. 8.23 La energía de red del  $\text{RbCl}(s)$  es de +692 kJ/mol. Este valor es más pequeño que la energía de red del NaCl porque el  $\text{Rb}^+$  tiene un radio iónico mayor que el del  $\text{Na}^+$ , por tanto, no se puede acercar tanto al  $\text{Cl}^-$  como el ion  $\text{Na}^+$ . 8.25 (a) Un enlace covalente es el enlace que se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. (b) El enlace iónico del NaCl se debe a la intensa atracción electrostática entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , cuyas cargas son opuestas. El enlace covalente del  $\text{Cl}_2$  se debe a que dos átomos neutros de cloro comparten un par de electrones.



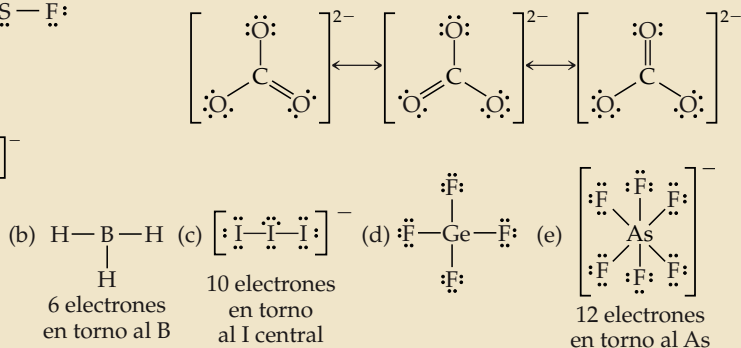
8.29 (a)  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}$  (b) Se requiere un doble enlace porque no hay electrones suficientes para satisfacer la regla del octeto con enlaces sencillos y pares no compartidos. (c) Cuanto mayor es el número de pares electrónicos compartidos entre dos átomos, más corta es la distancia entre los átomos. Un doble enlace  $\text{O}=\text{O}$  es más corto que un enlace sencillo  $\text{O}-\text{O}$ . 8.31 (a) La *electronegatividad* es la capacidad de un átomo de una molécula para atraer electrones hacia sí. (b) El intervalo de electronegatividades de la escala de Pauling es de 0.7 a 4.0. (c) El flúor es el elemento más electronegativo. (d) El cesio es el elemento menos electronegativo que no es radiactivo. 8.33 (a) S (b) C (c) As (d) Mg 8.35 Los enlaces de (a), (b) y (d) son polares. El elemento más electronegativo de cada enlace polar es (a) O (b) F (d) O 8.37 (a) Una molécula polar tiene un momento dipolar mensurable, en tanto que una molécula no polar tiene un momento dipolar neto de cero. (b) Sí. Si X y Y tienen diferente electronegatividad, la densidad electrónica en torno al átomo más electronegativo será mayor, y dará origen a una separación de cargas, o dipolo, en la molécula. (c) El momento dipolar,  $\mu$ , es el producto de la magnitud de las cargas separadas,  $Q$ , y la distancia entre ellas,  $r$ .  $\mu = Qr$  8.39 La carga calculada del H y del F es de  $0.41 e$  8.41 (a)  $\text{MnO}_2$ , iónico (b)  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , iónico (c) CoC, iónico (d) sulfuro de cobre(I), iónico (e) trifluoruro de cloro, covalente (f) fluoruro de vanadio(V), iónico



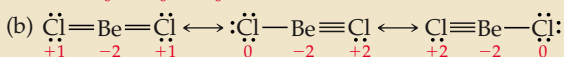
8.47 (a)  $\text{[:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{:}]^- \longleftrightarrow \text{[:}\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$   
 (b) El  $\text{O}_3$  es isoelectrónico con el  $\text{NO}_2^-$ ; ambos tienen 18 electrones de valencia. (c) Dado que cada enlace  $\text{N}-\text{O}$  tiene carácter parcial de doble enlace, la longitud del enlace  $\text{N}-\text{O}$  en el  $\text{NO}_2^-$  debe ser menor que en las especies con enlaces sencillos formales  $\text{N}-\text{O}$ . 8.49 Cuantos más pares electrónicos comparten dos átomos, tanto más corto es el enlace. Por consiguiente, las longitudes del enlace  $\text{C}-\text{O}$  varían según el orden  $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CO}_3^{2-}$ . 8.51 (a) Se pueden dibujar dos estructuras de Lewis igualmente válidas del benceno.



Conforme al concepto de resonancia, la descripción verdadera del enlazamiento es cierto híbrido o mezcla de las dos estructuras de Lewis. La combinación más obvia de estas dos estructuras de resonancia es una molécula con seis enlaces  $\text{C}-\text{C}$  equivalentes, de igual longitud. (b) Para que los seis enlaces  $\text{C}-\text{C}$  del benceno sean equivalentes, cada uno debe tener cierto carácter de doble enlace. Es decir, en cada enlace  $\text{C}-\text{C}$  participa más de un par pero menos de dos pares de electrones. Este modelo predice una longitud de enlace  $\text{C}-\text{C}$  uniforme, más corta que un enlace sencillo pero más larga que uno doble. 8.53 (a) La *regla del octeto* establece que los átomos ganan, pierden o comparten electrones hasta estar rodeados de ocho electrones de valencia. (b) La regla del octeto es aplicable a los iones individuales de un compuesto iónico. Por ejemplo, en el  $\text{MgCl}_2$  el Mg pierde  $2e^-$  para convertirse en  $\text{Mg}^{2+}$ , con la configuración electrónica del Ne. Cada átomo de Cl gana un electrón para formar  $\text{Cl}^-$ , con la configuración electrónica del Ar. 8.55 Las excepciones más comunes a la regla del octeto son las moléculas con más de ocho electrones en torno a uno o más átomos. 8.57 (a) El  $\text{CO}_3^{2-}$  tiene tres estructuras de resonancia, todas las cuales obedecen la regla del octeto.



8.59 (a)  $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{C}}\text{:} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Be} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{C}}\text{:} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ ; esta estructura viola la regla del octeto.



(c) Puesto que las cargas formales se reducen al máximo en la estructura que viola la carga del octeto, esta forma es probablemente la más importante. 8.61 (a)  $\Delta H = -304 \text{ kJ}$  (b)  $\Delta H = -82 \text{ kJ}$  (c)  $\Delta H = -467 \text{ kJ}$  8.63 (a)  $-288 \text{ kJ}$  (b)  $-116 \text{ kJ}$  (c)  $-1299 \text{ kJ}$  8.65 (a) Exotérmica (b) El  $\Delta H$  calculado a partir de entalpías de enlace ( $-97 \text{ kJ}$ ) es un poco más exotérmico (más negativo) que el obtenido de valores de  $\Delta H_f^\circ$  ( $-92.38 \text{ kJ}$ ).

8.67 La entalpía media del enlace Ti—Cl es de  $430 \text{ kJ/mol}$ .

8.69 (a) grupo 4A (b) grupo 2A (c) grupo 5A 8.71  $E = -8.65 \times 10^{-19} \text{ J}$ ; en términos molares  $E = -521 \text{ kJ}$ . El valor absoluto es menor que la energía de red ( $808 \text{ kJ/mol}$ ). La diferencia representa la energía adicional para colocar todos los pares iónicos  $\text{K}^+\text{F}^-$  juntos en una formación tridimensional.

8.73 (a)  $779 \text{ kJ/mol}$  (b)  $627 \text{ kJ/mol}$  (c)  $2195 \text{ kJ/mol}$

8.76 (b)  $\text{H}_2\text{S}$  y (c)  $\text{NO}_2^-$  contienen enlaces polares. 8.79 (a) +1 (b) -1 (c) +1 (suponiendo que el electrón impar está en el N) (d) 0 (e) +3 8.81 (a) En la estructura de Lewis de la izquierda el átomo de oxígeno, más electronegativo, tiene una carga formal negativa (-1), por lo que es probable que esta estructura sea la más importante. (b) La longitud mayor que lo ordinario del  $\text{N}=\text{N}$  y la longitud más corta que lo ordinario del  $\text{N}=\text{O}$  indican que las estructuras del centro y de la derecha, con cargas formales menos favorables, contribuyen a la estructura global. Estos datos físicos indican que, si bien la carga formal permite predecir cuál forma de resonancia será la más importante en la estructura que se observa, no se puede pasar por alto la influencia de contribuyentes secundarios a la estructura real. 8.83 El  $\Delta H$  de la primera reacción es de  $+42 \text{ kJ}$ , y el de la segunda, de  $-200 \text{ kJ}$ . Esta última es más favorable porque la formación de 2 mol de enlaces O—H es más exotérmica que la formación de 1 mol de enlaces H—H.

8.85 (a)  $\Delta H = 7.85 \text{ kJ/g}$  de  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$   
(b)  $4\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 6\text{N}_2(\text{g}) + 7\text{CO}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 21\text{C}(\text{s})$

8.88 (a)  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $[\text{Ar}]3d^2$ ; Ca,  $[\text{Ar}]4s^2$ . Los 2 electrones de valencia del  $\text{Ti}^{2+}$  y del Ca están en diferentes niveles cuánticos principales y en diferentes subcapas. (b) En el Ca el 4s es de menor energía que el 3d; en cambio, en el  $\text{Ti}^{2+}$  el 3d es de menor energía que el 4s. (c) Hay un solo orbital 4s, así que los 2 electrones de valencia del Ca están apareados; hay 5 orbitales 3d degenerados, así que los 2 electrones de valencia del  $\text{Ti}^{2+}$  no están apareados. 8.90 La "segunda afinidad electrónica" del O es de  $+750 \text{ kJ}$  8.95 (a)  $\Delta H = 1551 \text{ kJ}$  (b)  $\Delta H = 1394 \text{ kJ}$  (c)  $\Delta H = 1353 \text{ kJ}$  8.97 (a) Br—Br,  $D(\text{g}) = 193 \text{ kJ/mol}$ ,  $D(\text{l}) = 223.6 \text{ kJ/mol}$  (b) C—Cl,  $D(\text{g}) = 328 \text{ kJ/mol}$ ,  $D(\text{l}) = 336.1 \text{ kJ/mol}$  (c) O—O,  $D(\text{g}) = 146 \text{ kJ/mol}$ ,  $D(\text{l}) = 192.7 \text{ kJ/mol}$  (d) La entalpía promedio de enlace en la fase líquida es la suma de la entalpía de vaporización de la molécula y las entalpías de disociación de enlace en fase gaseosa, dividida entre el número de enlaces que se disocian. Este valor es mayor que la entalpía de disociación de enlace en fase gaseosa debido a la contribución de la entalpía de vaporización.

## Capítulo 9

9.1 Sí. Los únicos ángulos de enlace posibles en esta disposición son ángulos de  $120^\circ$ . 9.3 (a) Un dominio electrónico es una región de una molécula donde es más probable hallar los electrones. (b) Al igual que los globos de la figura 9.5, todos los dominios electrónicos ocupan un volumen finito de espacio; por tanto, también adoptan una disposición en la que se reducen al máximo las repulsiones. 9.5 (a) Plana trigonal (b) tetraédrica (c) bipiramidal trigonal (d) octaédrica 9.7 La geometría de dominios electrónicos que indica el RPENV describe la disposición de todos los dominios electrónicos enlazantes y no enlazantes. La geometría molecular describe únicamente las posiciones atómicas. En el  $\text{NH}_3$  hay 4 dominios electrónicos en torno al nitrógeno; por tanto, la geometría de dominios electróni-

cos es tetraédrica. Debido a que hay 3 dominios enlazantes y 1 no enlazante, la geometría molecular es piramidal trigonal.

9.9 (a) Tetraédrica, tetraédrica (b) bipiramidal trigonal, forma de T (c) octaédrica, piramidal cuadrada 9.11 (a) Tetraédrica, piramidal trigonal (b) lineal, lineal (c) lineal, lineal (d) tetraédrica, piramidal trigonal (e) bipiramidal trigonal, balancín (f) octaédrica, plana cuadrada 9.13 (a) i, plana trigonal; ii, tetraédrica; iii, bipiramidal trigonal (b) i, 0; ii, 1; iii, 2 (c) N y P (d) Cl (o Br o I). Esta geometría molecular en forma de T surge de una geometría bipiramidal trigonal de dominios electrónicos con 2 dominios no enlazantes. Suponiendo que cada átomo de F tiene 3 dominios no enlazantes y forma sólo enlaces sencillos con A, A debe tener 7 electrones de valencia y estar en, o abajo de, la tercera fila de la tabla periódica para generar estas geometrías de dominios electrónicos y molecular.

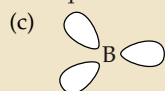
9.15 (a)  $1-109^\circ$ ,  $2-109^\circ$  (b)  $3-109^\circ$ ,  $4-109^\circ$  (c)  $5-180^\circ$

(d)  $6-120^\circ$ ,  $7-109^\circ$ ,  $8-109^\circ$  9.17 (a) Aunque ambos iones tienen 4 dominios electrónicos enlazantes, los 6 dominios totales en torno al Br requieren una geometría octaédrica de dominios electrónicos y una geometría molecular plana cuadrada, en tanto que los 4 dominios totales en torno al B originan geometrías tetraédricas, tanto de dominios electrónicos como molecular. (b) El  $\text{CF}_4$  tendrá los ángulos de enlace más próximos al valor predicho por el RPENV porque no hay dominios electrónicos no enlazantes en torno al C. En el  $\text{SF}_4$  el único dominio no enlazante ocupará más espacio, "empujará hacia atrás" los dominios de enlace y dará origen a ángulos de enlace no ideales. 9.19 Cada especie tiene 4 dominios electrónicos, pero el número de dominios no enlazantes disminuye de 2 a 0 al pasar del  $\text{NH}_2^-$  al  $\text{NH}_4^+$ . Puesto que los dominios no enlazantes ocupan más espacio que los de enlace, los ángulos de enlace se expanden conforme el número de dominios no enlazantes disminuye. 9.21 Sí. El vector de momento dipolar apunta a lo largo de la bisectriz del ángulo O—S—O, con el extremo negativo del dipolo dirigido en sentido contrario al átomo de S.

9.23 (a) En el ejercicio 9.13, las moléculas (ii) y (iii) tendrán momentos dipolares diferentes de cero. La molécula (i) no tiene pares electrónicos solitarios en A, y los dipolos de los 3 enlaces A—F están orientados de tal modo que se cancelan. Las moléculas (ii) y (iii) tienen pares electrónicos solitarios en A y sus dipolos de enlace no se cancelan. (b) En el ejercicio 9.14, el momento dipolar de las moléculas (i) y (ii) es cero. 9.25  $\text{CO}$ ,  $\text{NCl}_3$  y  $\text{SF}_2$  son polares. 9.27 El isómero del centro tiene un momento dipolar neto de cero. 9.29 (a) Hay traslape de orbitales cuando los orbitales atómicos de valencia de dos átomos adyacentes comparten la misma región del espacio. (b) En la teoría del enlace de valencia, el traslape de orbitales permite que dos electrones de enlace ocupen mutuamente el espacio entre los núcleos enlazados. (c) La teoría del enlace de valencia es una combinación del concepto de orbitales atómicos y del modelo de Lewis del enlazamiento de pares electrónicos. 9.31 (a)  $sp$ ,  $180^\circ$  (b)  $sp^3$ ,  $109^\circ$  (c)  $sp^2$ ,  $120^\circ$  (d)  $sp^3d^2$ ,  $90^\circ$  y  $180^\circ$  (e)  $sp^3d$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  y  $180^\circ$

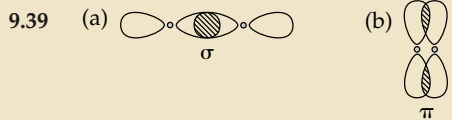
9.33  $\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}$  Cuatro dominios electrónicos en torno al S; geometría tetraédrica de dominios electrónicos, geometría molecular piramidal trigonal; orbitales híbridos  $sp^3$ ; ángulo "ideal" del O—S—O  $\sim 107^\circ$  (El dominio electrónico no enlazante reduce un poco los ángulos tetraédricos).

9.35 (a) B,  $[\text{He}]2s^22p^1$ . Un electrón 2s es promovido a un orbital 2p vacío. El orbital 2s y los dos orbitales 2p que contienen un electrón cada uno sufren hibridación para formar tres orbitales híbridos equivalentes con una disposición plana trigonal. (b)  $sp^2$

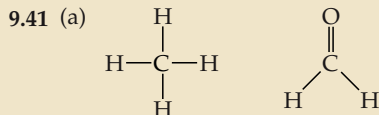


(d) Un orbital 2p individual no tiene hibridación. Yace perpendicular al plano trigonal de los orbitales híbridos  $sp^2$ .

9.37 (a)  $sp^2$  (b)  $sp^3$  (c)  $sp$  (d)  $sp^3d$  (e)  $sp^3d^2$

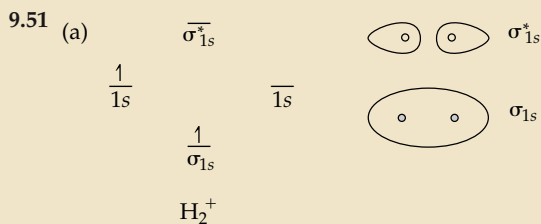


(c) En general, un enlace  $\sigma$  es más fuerte que un enlace  $\pi$  porque el traslape de orbitales es más extenso.



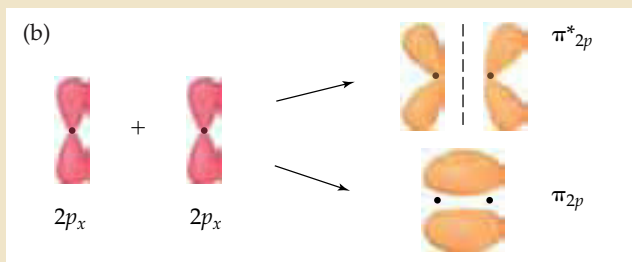
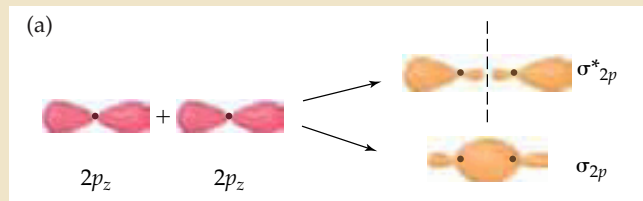
(b)  $sp^3$ ,  $sp^2$  (c) El átomo de C del  $\text{CH}_4$  tiene hibridación  $sp^3$ ; no hay orbitales  $p$  sin hibridación disponibles para el traslape  $\pi$  que requieren los enlaces múltiples. En el  $\text{CH}_2\text{O}$  el átomo de C tiene hibridación  $sp^2$ , con un orbital atómico  $p$  disponible para formar el traslape  $\pi$  en el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$ .

9.43 (a) 24 electrones de valencia (b) 18 electrones de valencia forman enlaces  $\sigma$  (c) 2 electrones de valencia forman enlaces  $\pi$  (d) 4 electrones de valencia son no enlazantes (e) El átomo central de C tiene hibridación  $sp^2$  9.45 (a)  $\sim 109^\circ$  en torno al C de la izquierda,  $sp^3$ ,  $\sim 120^\circ$  en torno al C de la derecha,  $sp^2$  (b) El O doblemente enlazado puede verse como  $sp^2$ , y el otro como  $sp^3$ ; el nitrógeno es  $sp^3$  con ángulos de enlace de aproximadamente  $109^\circ$ . (c) nueve enlaces  $\sigma$ , un enlace  $\pi$  9.47 (a) En un enlace  $\pi$  localizado, la densidad electrónica se concentra entre los dos átomos que forman el enlace. En un enlace  $\pi$  deslocalizado, la densidad electrónica se extiende a todos los átomos que aportan orbitales  $p$  a la red. (b) La existencia de más de una forma de resonancia es un buen indicio de que una molécula tiene enlaces  $\pi$  deslocalizados. (c) deslocalizado 9.49 (a) Los orbitales tanto atómicos como moleculares tienen una energía y forma características; cada uno puede contener un máximo de dos electrones. Los orbitales atómicos están localizados, y su energía es el resultado de las interacciones entre las partículas subatómicas de un átomo individual. Los orbitales moleculares pueden estar deslocalizados, y en su energía influyen las interacciones entre electrones de varios átomos. (b) Hay una reducción neta de energía que acompaña a la formación de un enlace, porque los electrones del  $\text{H}_2$  son atraídos fuertemente hacia ambos núcleos de H. (c) 2



(b) Hay un electrón en el  $\text{H}_2^+$ . (c)  $\sigma_{1s}^1$  (d)  $\text{BO} = \frac{1}{2}$  (e) Sí. Si el único electrón del  $\text{H}_2^+$  se excita al orbital  $\sigma_{1s}^*$ , su energía es mayor que la energía de un orbital atómico  $1s$  del H, y el  $\text{H}_2^+$  se descompondrá en un átomo de hidrógeno y un ion hidrógeno.

9.53

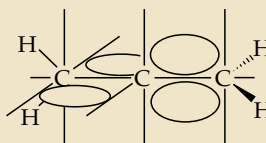


(c)  $\sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$  9.55 (a) Al comparar dos átomos iguales enlazados, el orden de enlace y la energía de enlace guardan una relación directa, en tanto que la relación entre el orden de enlace y la longitud de enlace es inversa. Cuando se comparan núcleos diferentes enlazados, no hay relaciones simples. (b) No es de esperar que exista el  $\text{Be}_2$ ; tiene un orden de enlace de cero y no es energéticamente favorable con respecto a los átomos de Be aislados. El  $\text{Be}_2^+$  tiene un orden de enlace de 0.5 y su energía es un poco menor que la de los átomos de Be aislados. Es probable que exista en condiciones experimentales especiales, aunque será inestable. 9.57 (a, b) Un campo magnético repele débilmente las sustancias carentes de electrones no apareados. Esta propiedad se llama *diamagnetismo*.

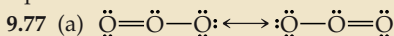
(c)  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{Be}_2^{2+}$  9.59 (a)  $\text{B}_2^+$ ,  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^1$ , aumenta (b)  $\text{Li}_2^+$ ,  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^1$ , aumenta (c)  $\text{N}_2^+$ ,  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^1$ , aumenta (d)  $\text{Ne}_2^{2+}$ ,  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4}$ , disminuye 9.61 CN,  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^1$ , orden de enlace = 2.5, paramagnética;  $\text{CN}^+$ ,  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4$ , orden de enlace = 2.0, diamagnética;  $\text{CN}^-$ ,  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$ , orden de enlace = 3.0, diamagnética 9.63 (a)  $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$  (b)  $\pi_{3p}$  (c) 2 (d) Si el diagrama de OM del  $\text{P}_2$  es similar al del  $\text{N}_2$ , el  $\text{P}_2$  tendrá electrones no apareados y será diamagnético. 9.65 (a) angular (b) tetraédrica (c) angular (d) forma de T (e) lineal 9.67 El  $\text{SiF}_4$  es tetraédrico, el  $\text{SF}_4$  es de balancín, el  $\text{XeF}_4$  es plano cuadrado. Las formas son diferentes porque el número de dominios electrónicos no enlazantes es diferente en cada molécula, no obstante que todas tienen cuatro dominios electrónicos de enlace. Los ángulos de enlace y, por tanto, la forma molecular, están determinados por el número total de dominios electrónicos.

9.69 (a) Dos sigma, dos pi (b) dos sigma, dos pi (c) tres sigma, uno pi (d) cuatro sigma, uno pi 9.72 El compuesto de la derecha tiene un momento dipolar diferente de cero.

9.74



(a) La molécula no es plana. (b) El aleno no tiene momento dipolar. (c) El enlazamiento del aleno no se describiría como deslocalizado. Las nubes electrónicas  $\pi$  de los dos C=C adyacentes son perpendiculares uno al otro; por tanto, no hay traslape ni deslocalización de electrones  $\pi$ .



Para que sea posible el enlazamiento  $\pi$  deslocalizado que se indica en las estructuras de resonancia precedentes, todos los átomos de O deben tener hibridación  $sp^2$ . (b) Con respecto a la estructura de resonancia de la izquierda, ambos enlaces sigma se forman por traslape de orbitales híbridos  $sp^2$ , el enlace  $\pi$  se forma por traslape de orbitales atómicos  $p$ , uno de los pares solitarios del átomo terminal de O de la derecha está en un orbital atómico  $p$ , y los 5 pares solitarios restantes están en orbitales híbridos  $sp^2$ . (c) Para formar un sistema  $\pi$  deslocalizado sólo se pueden usar orbitales atómicos  $p$  sin hibridación. (d) El sis-



tema  $\pi$  deslocalizado contiene 4 electrones: 2 del enlace  $\pi$  y 2 del par no enlazado del orbital  $p$ . **9.79** Es probable que  $\text{N}_2^{2-}$  y  $\text{O}_2^{2-}$  sean especies estables;  $\text{F}_2^{2-}$  no lo es.

**9.82** (a)  $\text{HNO}_2$  (b)  $\text{O}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$  (c) La geometría en torno al N es plana trigonal. (d) hibridación  $sp^2$  en torno al N (e) tres sigma, uno pi **9.87** A partir de entalpías de disociación de enlace,  $\Delta H^\circ = 5364$  kJ; de acuerdo con la ley de Hess,  $\Delta H^\circ = 5535$  kJ. La diferencia entre los dos resultados, 171 kJ, se debe a la estabilización por resonancia del benceno. La cantidad de energía que se requiere en efecto para descomponer 1 mol de  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$  es mayor que la suma de las entalpías de los enlaces localizados.

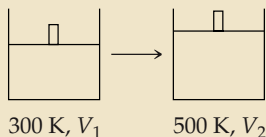
### Capítulo 10

**10.1** (a) Un gas es mucho menos denso que un líquido. (b) Un gas es mucho más compresible que un líquido. (c) Todas las mezclas de gases son homogéneas. Las moléculas líquidas semejantes forman mezclas homogéneas, en tanto que las moléculas muy poco semejantes forman mezclas heterogéneas.

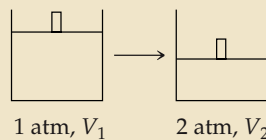
**10.3** (a)  $F = m \times a$ . Las fuerzas que ejercen en el piso son exactamente iguales. (b)  $P = F/A$ . La persona que está parada sobre un pie aplica esta fuerza sobre un área más pequeña y, por tanto, ejerce una presión mayor sobre el piso. **10.5** (a) 10.3 m (b) 2.0 atm **10.7** (a) El tubo puede tener cualquier área de sección transversal. (b) En el equilibrio la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio en el nivel del mercurio exterior no es igual a la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la atmósfera. (c) La columna de mercurio es sostenida por la presión de la atmósfera aplicada al depósito exterior de mercurio.

**10.9** (a) 0.349 atm (b) 265 mm Hg (c)  $3.53 \times 10^4$  Pa (d) 0.353 bar **10.11** (a)  $P = 773.4$  torr (b) La presión en Chicago es mayor que la presión atmosférica normal; por tanto, es razonable clasificar este sistema meteorológico como un "sistema de alta presión". **10.13**  $1.7 \times 10^3$  kPa **10.15** (i) 0.29 atm (ii) 1.063 atm (iii) 0.136 atm

**10.17** (a)  $V_2 = \frac{5}{3} V_1$



(b)  $V_2 = \frac{1}{2} V_1$



**10.19** (a) 5.39 L (b) 15.2 L **10.21** (a) Si volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de moléculas, y las moléculas reaccionan en proporciones de números enteros pequeños, se observa que los volúmenes de los gases que reaccionan están en proporciones de números enteros pequeños. (b) Puesto que los dos gases están a la misma temperatura y presión, la proporción de los números de átomos es igual a la proporción de los volúmenes. Hay 1.5 veces más átomos de Xe que de Ne. **10.23** (a)  $PV = nRT$ ;  $P$  en atmósferas,  $V$  en litros,  $n$  en moles,  $T$  en kelvins. (b) Un gas ideal presenta relaciones de presión, volumen y temperatura descritas por la ecuación  $PV = nRT$ . **10.25** El matraz A contiene el gas con  $M = 30$  g/mol, y el matraz B contiene el gas con  $M = 60$  g/mol. **10.27** (a) 42.1 L (b) 32.5 K (c) 3.96 atm (d) 0.320 mol **10.29**  $1.7 \times 10^4$  kg de  $\text{H}_2$  **10.31** (a) 91 atm (b)  $2.3 \times 10^2$  L **10.33** (a) 39.7 g de  $\text{Cl}_2$  (b) 12.5 L (c) 377 K (d) 2.53 atm **10.35** (a)  $n = 2 \times 10^{-4}$  mol

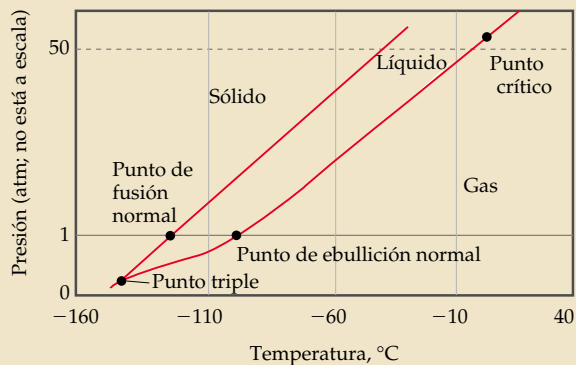
de  $\text{O}_2$  (b) La cucaracha necesita  $8 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{O}_2$  en 48 horas, más del 100% del  $\text{O}_2$  que hay en el frasco. **10.37** Tratándose de muestras gaseosas en las mismas condiciones, la masa molar determina la densidad. De los tres gases de la lista, (c)  $\text{Cl}_2$  tiene la masa molar más grande. **10.39** (c) Debido a que los átomos de helio tienen menos masa que la molécula promedio de aire, el helio gaseoso es menos denso que el aire. Por tanto, el globo pesa menos que el aire desplazado por su volumen. **10.41** (a)  $d = 1.77$  g/L (b)  $M = 80.1$  g/mol **10.43**  $M = 89.4$  g/mol **10.45**  $3.5 \times 10^{-9}$  g de Mg **10.47**  $2.94 \times 10^3$  L de  $\text{NH}_3$  **10.49** 0.402 g de Zn **10.51** (a) Cuando se abre la llave, el volumen que ocupa el  $\text{N}_2(\text{g})$  aumenta de 2.0 L a 5.0 L.  $P$  de  $\text{N}_2 = 0.40$  atm (b) Cuando los gases se mezclan, el volumen de  $\text{O}_2(\text{g})$  aumenta de 3.0 L a 5.0 L.  $P$  de  $\text{O}_2 = 1.2$  atm (c)  $P_t = 1.6$  atm **10.53** (a)  $P$  de He = 1.88 atm,  $P$  de Ne = 1.10 atm,  $P$  de Ar = 0.360 atm (b)  $P_t = 3.34$  atm **10.55**  $P$  de  $\text{N}_2 = 0.98$  atm,  $P$  de  $\text{O}_2 = 0.39$  atm,  $P$  de  $\text{CO}_2 = 0.20$  atm **10.57** 2.5% mol de  $\text{O}_2$  **10.59**  $P_t = 2.70$  atm **10.61** (a) Aumento de temperatura a volumen constante o disminución de volumen o aumento de presión (b) disminución de temperatura (c) aumento de volumen, disminución de presión (d) aumento de temperatura **10.63** El hecho de que los gases se comprimen con facilidad apoya la suposición de que la mayor parte del volumen de una muestra gaseosa es espacio vacío. **10.65** (a) El recipiente A tiene más moléculas. (b) La densidad del CO es de 1.25 g/L y la densidad del  $\text{SO}_2$  es de 1.33 g/L; el recipiente B tiene más masa. (c) La energía cinética media de las moléculas del recipiente B es mayor. (d)  $u_A/u_B = 1.46$ . Las moléculas del recipiente A tienen la velocidad cuadrática media más grande. **10.67** (a) En orden de velocidad creciente:  $\text{CO}_2 \approx \text{N}_2\text{O} < \text{F}_2 < \text{HF} < \text{H}_2$  (b)  $u_{\text{H}_2} = 1.92 \times 10^3$  m/s,  $u_{\text{CO}_2} = 4.12 \times 10^2$  m/s **10.69** El orden creciente de rapidez de efusión es  $^2\text{H}^{37}\text{Cl} < ^1\text{H}^{37}\text{Cl} < ^2\text{H}^{35}\text{Cl} < ^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  **10.71**  $\text{As}_4\text{S}_6$  **10.73** (a) Se observa un comportamiento de gas no ideal a presiones muy grandes y a temperaturas bajas. (b) El comportamiento no ideal de los gases se debe a los volúmenes reales de las moléculas de gas y las fuerzas intermoleculares de atracción. **10.75** De acuerdo con la ley del gas ideal, la relación  $PV/RT$  debe ser constante con respecto a una muestra de gas dada a todas las combinaciones de presión, volumen y temperatura. Si esta relación cambia al aumentar la presión, la muestra gaseosa no se está comportando idealmente. **10.77** El Ar ( $a = 1.34$ ,  $b = 0.322$ ) se comportará más como un gas ideal que el  $\text{CO}_2$  ( $a = 3.59$ ,  $b = 0.427$ ) a presiones altas. **10.79** (a)  $P = 0.917$  atm (b)  $P = 0.896$  atm **10.81** Con el tiempo, los gases se mezclarán perfectamente. Cada bulbo contendrá 4 átomos azules y 3 rojos. **10.83**  $3.3 \text{ mm}^3$  **10.86**  $5.4 \times 10^3$  g de  $\text{O}_2$  **10.90** (a) Quedará  $\text{NH}_3(\text{g})$  después de la reacción. (b)  $P = 0.957$  atm **10.92** El oxígeno representa el 70.1% molar de la mezcla. **10.95** Sólo el objeto (b) es satisfactorio. El objeto (c) no habría sostenido una columna de Hg porque está abierto por ambos extremos. El objeto (d) no es suficientemente alto para sostener una columna de Hg de casi 760 mm. Los objetos (a) y (e) no son idóneos por la misma razón: no tiene un área de sección transversal uniforme. **10.98** (a) Cuando se comprime un gas a temperatura constante, el número de colisiones intermoleculares aumenta. La atracción intermolecular provoca que algunas de estas colisiones sean inelásticas, lo que amplía la desviación con respecto al comportamiento ideal. (b) A medida que la temperatura de un gas aumenta a volumen constante, una fracción mayor de las moléculas tiene la energía cinética suficiente para vencer las atracciones intermoleculares, y el efecto de la atracción molecular es entonces menos significativo. **10.101**  $\Delta H = -1.1 \times 10^{14}$  kJ (suponiendo que un producto es  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ) **10.105** (a) La presión parcial de  $\text{IF}_5$  es de 0.515 atm. (b) La fracción molar de  $\text{IF}_5$  es de 0.544.

### Capítulo 11

**11.1** (a) Sólido < líquido < gaseoso (b) gaseoso < líquido < sólido **11.3** En los estados líquido y sólido las partículas están en contacto y hay muy poco espacio vacío; por tanto, los volúmenes ocupados por unidad de masa son muy parecidos, al igual que

las densidades. En la fase gaseosa las moléculas están muy separadas unas de otras, por lo que una unidad de masa ocupa un volumen mucho más grande que en el estado líquido o sólido, y la densidad de la fase gaseosa es mucho menor. **11.5** A medida que la temperatura de una sustancia aumenta, la energía cinética media de la partícula aumenta. Conforme la energía cinética media aumenta, más partículas consiguen vencer las fuerzas intermoleculares de atracción y pasar a un estado menos ordenado, de sólido a líquido y a gaseoso. **11.7** (a) Fuerzas de dispersión de London (b) fuerzas dipolo-dipolo (c) fuerzas dipolo-dipolo y, en ciertos casos, puentes de hidrógeno **11.9** (a) Molécula covalente no polar; sólo fuerzas de dispersión de London (b) molécula covalente polar con enlaces O—H; puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión de London (c) molécula covalente polar; fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (pero no puentes de hidrógeno) **11.11** (a) La *polarizabilidad* es la facilidad con la que se puede deformar la distribución de carga de una molécula para producir un dipolo temporal (b) El Te es el más polarizable porque sus electrones de valencia están más alejados del núcleo y están sujetos con menos fuerza. (c) En orden de polarizabilidad creciente:  $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{GeCl}_4 < \text{GeBr}_4$  (d) La magnitud de las fuerzas de dispersión de London y, por tanto, los puntos de ebullición de las moléculas, aumentan con la polarizabilidad. El orden de puntos de ebullición crecientes corresponde al orden de polarizabilidad creciente citado en (c) **11.13** (a)  $\text{H}_2\text{S}$  (b)  $\text{CO}_2$  (c)  $\text{CCl}_4$  **11.15** Tanto las moléculas de butano semejantes a bastones como las moléculas esféricas de 2-metilpropano experimentan fuerzas de dispersión. La mayor superficie de contacto entre las moléculas de butano da lugar a un punto de ebullición más alto. **11.17**  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Las moléculas con enlaces N—H, O—H y F—H forman puentes de hidrógeno con moléculas semejantes. **11.19** (a) El HF tiene el punto de ebullición más alto porque los puentes de hidrógeno son más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo. (b) El  $\text{CHBr}_3$  tiene el punto de ebullición más alto porque su masa molar es la más grande, lo que indica una mayor polarizabilidad y fuerzas de dispersión más intensas. (c) El ICl tiene el punto de ebullición más alto porque las moléculas tienen masas molares semejantes (y, por tanto, fuerzas de dispersión similares), pero el ICl es polar, lo cual da origen a fuerzas dipolo-dipolo que están ausentes del  $\text{Br}_2$ , no polar. **11.21** Gran tensión superficial, alto punto de ebullición, gran calor específico. **11.23** (a) La viscosidad y la tensión superficial de los líquidos aumentan a medida que se intensifican las fuerzas intermoleculares. (b) La tensión superficial y la viscosidad disminuyen al aumentar la temperatura y la energía cinética media de las moléculas. **11.25** (a) El  $\text{CHBr}_3$  tiene una masa molar mayor, es más polarizable y presenta fuerzas de dispersión más intensas; por tanto, la tensión superficial es más grande. (b) A medida que la temperatura aumenta, la viscosidad del aceite disminuye porque la energía cinética media de las moléculas aumenta. (c) Las fuerzas de adhesión entre el agua polar y la cera de auto no polar son débiles; por tanto, la gran tensión superficial del agua hace que el líquido adopte la forma con menos área total: una esfera. **11.27** Endotérmicos: fusión, vaporización, sublimación; exotérmicos: condensación, congelación, deposición. **11.29** La fusión no requiere que las moléculas se separen; por tanto, la necesidad de energía es menor que en el caso de la vaporización, donde es preciso separar las moléculas. **11.31**  $2.2 \times 10^3 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  **11.33** 105 kJ **11.35** (a) La *presión crítica* es la presión necesaria para provocar la licuefacción a la temperatura crítica. (b) A medida que la fuerza de atracción entre las moléculas aumenta, la temperatura crítica del compuesto también aumenta. (c) Todos los gases de la tabla 11.5 se pueden licuar a la temperatura del nitrógeno líquido, si la presión es suficiente. **11.37** (a) Ningún efecto (b) Ningún efecto (c) La presión de vapor disminuye al aumentar las fuerzas intermoleculares de atracción porque menos moléculas tienen la energía cinética suficiente para vencer las fuerzas de atracción y escapar a la fase de vapor.

(d) La presión de vapor aumenta con la temperatura porque la energía cinética media de las moléculas aumenta. **11.39**  $\text{CBr}_4 < \text{CHBr}_3 < \text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_4$ . La tendencia está dominada por las fuerzas de dispersión, no obstante que cuatro de las moléculas son polares. El orden de volatilidad creciente corresponde al orden de presión de vapor creciente, masa molar decreciente e intensidad decreciente de las fuerzas de dispersión. **11.41** (a) La temperatura del agua es la misma en los dos recipientes. (b) La presión de vapor no depende ni del volumen ni del área total del líquido. A una misma temperatura, la presión de vapor del agua en los dos recipientes es la misma. **11.43** (a) Aproximadamente  $17^\circ\text{C}$  (b) aproximadamente  $28^\circ\text{C}$  **11.45** (a)  $79^\circ\text{C}$  (b) La presión de vapor del éter dietílico a  $12^\circ\text{C}$  es de aproximadamente 325 torr, menor que la presión atmosférica de 400 torr. Si se utilizó un manómetro de extremo abierto, el brazo abierto a la atmósfera está más abajo que el brazo abierto al recipiente. **11.47** La línea de líquido y gas de un diagrama de fases termina en el punto crítico, que corresponde a la temperatura y presión más allá de las cuales es imposible distinguir las fases gaseosa y líquida. **11.49** (a) El  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se condensará a  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  a 4 mm de Hg; a una presión mayor, quizá a 5 atm aproximadamente, el  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  se fundirá para formar  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . (b) A  $100^\circ\text{C}$  y 0.50 atm, el agua está en fase de vapor. A medida que se enfría, el vapor de agua se condensa a líquido aproximadamente a  $82^\circ\text{C}$ , la temperatura a la que la presión de vapor del líquido es de 0.50 atm. Un enfriamiento adicional da por resultado la congelación aproximadamente a  $0^\circ\text{C}$ . El punto de congelación del agua aumenta al disminuir la presión; por tanto, a 0.50 atm, la temperatura de congelación estará muy poco arriba de  $0^\circ\text{C}$ . **11.51** (a)



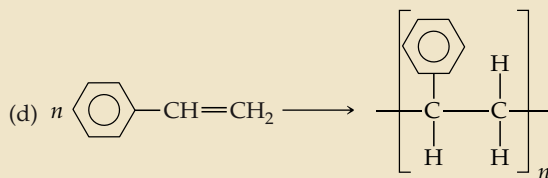
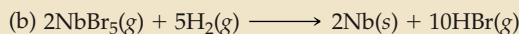
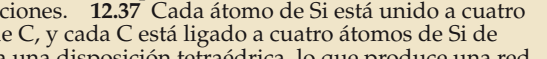
(b) El  $\text{Xe}(\text{s})$  es más denso que el  $\text{Xe}(\text{l})$  porque la línea de sólido y líquido del diagrama de fases es normal. (c) Al enfriar el  $\text{Xe}(\text{g})$  a 100 torr se deposita el sólido porque 100 torr está por debajo de la presión del punto triple. **11.53** En un sólido cristalino, las partículas componentes están organizadas con arreglo a un patrón repetitivo ordenado. Un sólido amorfo no tiene una estructura ordenada. **11.55** La celda unitaria es el componente básico de la red cristalina. Al repetirse en tres dimensiones, produce la red cristalina. Es un paralelepípedo con distancias y ángulos característicos. Las celdas unitarias pueden ser primitivas o centradas. **11.57** La gran diferencia de puntos de fusión se debe a las fuerzas tan diferentes que imponen un orden atómico en el estado sólido. Se requiere mucha más energía cinética para destruir los enlaces metálicos localizados que para vencer las fuerzas de dispersión de London del Xe, relativamente débiles. **11.59** (a)  $r = 1.355 \text{ \AA}$  (b) densidad =  $22.67 \text{ g/cm}^3$  **11.61** Peso atómico =  $55.8 \text{ g/mol}$  **11.63** (a) 12 (b) 6 (c) 8 **11.65**  $a = 6.13 \text{ \AA}$  **11.67** (a) La razón de esferas grandes a esferas pequeñas coincide con la razón de  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{U}^{4+}$  en la fórmula química; por tanto, las pequeñas deben representar el  $\text{U}^{4+}$ . (b) densidad =  $10.97 \text{ g/cm}^3$  **11.69** (a) Puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London (b) enlaces químicos covalentes (c) enlaces iónicos (d) enlaces metálicos **11.71** En los sólidos moleculares, las



las células en contacto mutuo. La matriz debe ser resistente, biocompatible y biodegradable. Probablemente tiene grupos funcionales que forman puentes de hidrógeno con las biomoléculas de las células de los tejidos. **12.31** Las cerámicas no se recuperan con facilidad debido a sus puntos de fusión extremadamente altos y a sus rígidas estructuras iónicas o de red covalente.

**12.33** Se requieren partículas muy pequeñas, de tamaño y forma uniformes, para la producción de objetos resistentes de cerámica por sinterización. Durante el calentamiento que tiene por objeto iniciar las reacciones de condensación, cuanto más uniforme es el tamaño de partícula y mayor el área total del sólido, tantos más enlaces químicos se forman y más resistente es el objeto de cerámica. **12.35** Las varillas de refuerzo de acero se incorporan al concreto para resistir los esfuerzos aplicados a lo largo de la varilla. Por analogía, la forma del material de refuerzo del "composite" de cerámica debe ser parecido a varillas, con una longitud mucho mayor que su diámetro. Las varillas se pueden orientar en muchas direcciones para que el material quebradizo, ya sea concreto o "composite" de cerámica, se robustezca en todas direcciones. **12.37** Cada átomo de Si está unido a cuatro átomos de C, y cada C está ligado a cuatro átomos de Si de acuerdo a una disposición tetraédrica, lo que produce una red tridimensional extensa. La naturaleza tridimensional extensa de la estructura da origen a la excepcional dureza, y el carácter covalente de la red de enlaces aporta la gran estabilidad térmica. **12.39** Un material superconductor no ofrece resistencia al flujo de corriente eléctrica. Los materiales superconductores podrían transmitir electricidad con una eficiencia mucho mayor que los conductores de corriente. **12.41** El brusco descenso de la resistividad del MgB<sub>2</sub> cerca de 39 K es la temperatura de transición superconductora, T<sub>c</sub>. **12.43** Es difícil moldear los superconductores cerámicos en formas útiles como alambres; estos alambres son frágiles en el mejor de los casos; la cantidad de corriente por área de sección transversal que pueden transportar estos alambres es limitada; las cerámicas superconductoras requieren temperaturas muy bajas que resultan muy poco prácticas para un uso generalizado. **12.45** La adhesión se debe a fuerzas intermoleculares de atracción. Éstas incluyen fuerzas ion-dipolo, dipolo-dipolo y de dispersión, así como la formación de puentes de hidrógeno entre sustancias con características de enlace semejantes. **12.47** El revestimiento de la figura 12.31 es una película metálica que refleja casi toda la luz solar incidente. La exclusión de la luz solar del interior del edificio reduce los reflejos deslumbrantes y la carga de refrigeración. La opacidad de la película proporciona aislamiento. **12.49** Un momento dipolar aproximadamente paralelo a la dimensión larga de la molécula provocaría que las moléculas cambiasen su orientación cuando se aplica un campo eléctrico perpendicular a la dirección habitual de orientación molecular. **12.52** A la temperatura a la que una sustancia pasa de la fase sólida a la cristalina líquida, se ha suministrado la energía cinética suficiente para vencer casi todo el orden de largo alcance del sólido. Se requiere un aumento relativamente pequeño de temperatura para vencer las fuerzas de alineación residuales y producir un líquido isotrópico. **12.54** A las bajas temperaturas de la Antártida, la fase cristalina líquida está más próxima a su punto de congelación. Las moléculas tienen menos energía cinética debido a la temperatura, y el voltaje aplicado puede no ser suficiente para vencer las fuerzas de orientación entre los extremos de las moléculas. Si algunas de las moléculas, o todas ellas, no giran al aplicar el voltaje, la pantalla no funcionará como es debido.

**12.58** (a) 
$$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$$



**12.62** (a) SiO<sub>2</sub>(s) (b) TiO<sub>2</sub>(s) (c) Ge(s) **12.64** (a) ΔH = -82 kJ/mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (b) ΔH = -14 kJ/mol (de uno u otro reactivo) (c) ΔH = 0 kJ **12.68** (a) x = 0.22 (b) Tanto el Hg como el Cu tienen más de un estado de oxidación estable. Si los diferentes iones de la red sólida tienen cargas distintas, la carga media es un valor no entero. El Ca y el Ba son estables sólo en el estado de oxidación +2, y son pocas sus probabilidades de tener una carga media no entera. (c) El Ba<sup>2+</sup> es el más grande; el Cu<sup>2+</sup> es el más pequeño.

### Capítulo 13

**13.1** Si la magnitud de ΔH<sub>3</sub> es pequeña en comparación con la magnitud de ΔH<sub>1</sub>, ΔH<sub>soln</sub> será grande y endotérmica (energéticamente desfavorable), y no se disolverá mucho soluto.

**13.3** (a) Dispersión (b) ion-dipolo (c) puentes de hidrógeno (d) dipolo-dipolo **13.5** (a) ΔH<sub>1</sub> (b) ΔH<sub>3</sub> **13.7** (a) Puesto que el soluto y el disolvente experimentan fuerzas de dispersión de London muy semejantes, la energía necesaria para separarlos individualmente y la energía que se desprende cuando se mezclan son aproximadamente iguales. ΔH<sub>1</sub> + ΔH<sub>2</sub> ≈ -ΔH<sub>3</sub>. Por tanto, ΔH<sub>soln</sub> es casi cero. (b) Puesto que no hay fuerzas intermoleculares intensas que impidan que las moléculas se mezclen, éstas lo hacen espontáneamente porque el desorden aumenta. **13.9** (a) Sobresaturada (b) Agregue un cristal semilla. Un cristal semilla aporta un núcleo de moléculas previamente alineadas, lo cual facilita el ordenamiento de las partículas disueltas (cristalización). **13.11** (a) No saturada (b) saturada (c) saturada (d) no saturada **13.13** Los líquidos agua y glicerol forman mezclas homogéneas (soluciones) cualesquiera que sean las cantidades relativas de los dos componentes. El glicerol tiene un grupo -OH en cada átomo de C de la molécula. Esta estructura facilita la formación de puentes de hidrógeno fuertes semejantes a los del agua. **13.15** A medida que n aumenta, la solubilidad en agua disminuye y la solubilidad en hexano aumenta. **13.17** (a) CaCl<sub>2</sub> (b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH

**13.19** (a) Se requiere un recipiente herméticamente cerrado para mantener una presión parcial de CO<sub>2</sub>(g) mayor de 1 atm encima de la bebida. (b) Puesto que la solubilidad de los gases aumenta al disminuir la temperatura, parte del CO<sub>2</sub> permanecerá disuelto en la bebida si ésta se conserva fría. **13.21** C<sub>He</sub> = 5.6 × 10<sup>-4</sup> M, C<sub>N<sub>2</sub></sub> = 9.0 × 10<sup>-4</sup> M

**13.23** (a) 2.57% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en masa (b) 6.56 ppm de Ag **13.25** (a) X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> = 0.017 (b) 3.0% de CH<sub>3</sub>OH en masa (c) CH<sub>3</sub>OH 0.96 m **13.27** (a) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.283 M (b) LiClO<sub>4</sub> 3H<sub>2</sub>O 1.12 M (c) HNO<sub>3</sub> 0.350 M **13.29** (a) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 7.27 m (b) NaCl 0.285 m **13.31** (a) 43.01% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en masa (b) X<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 0.122 (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7.69 m (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.827 M

**13.33** (a) X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> = 0.177 (b) CH<sub>3</sub>OH 5.23 m (c) CH<sub>3</sub>OH 3.53 M **13.35** (a) 6.38 × 10<sup>-2</sup> mol de CaBr<sub>2</sub> (b) 7.50 × 10<sup>-3</sup> mol de KCl (c) 6.94 × 10<sup>-3</sup> mol de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> **13.37** (a) Pese 1.3 g de KBr, disuélvalos en agua, diluya con agitación a 0.75 L. (b) Pese 0.877 g de KBr, disuélvalos en 49.1 g de H<sub>2</sub>O para preparar exactamente 50.0 g de disolución 0.150 m. (c) Pese 244 g de KBr y disuelva en suficiente H<sub>2</sub>O para preparar 1.85 L de disolución. (d) Pese 10.1 g de KBr, disuélvalos en una pequeña cantidad de agua y diluya a 0.568 L. **13.39** NH<sub>3</sub> 15 M

**13.41** (a) 31.9% de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> en masa (b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> 6.17 m **13.43** abatimiento del punto de congelación, ΔT<sub>f</sub> = K<sub>f</sub>(m); elevación del punto de ebullición, ΔT<sub>b</sub> = K<sub>f</sub>(m); presión osmótica,

$\pi = MRT$ ; abatimiento de la presión de vapor,  $P_A = X_A P_A^0$

**13.45** (a) Una disolución ideal es la que obedece la ley de Raoult. (b) La presión de vapor experimental, 67 mm Hg, es menor que el valor que predice la ley de Raoult, 74.5 mm Hg, para una disolución ideal. La disolución no es ideal.

**13.47** (a)  $P_{H_2O} = 186.0$  torr (b) 192 g de  $C_3H_8O_2$  **13.49** (a)  $X_{Et} = 0.2812$  (b)  $P_{soln} = 238$  torr (c)  $X_{Et}$  en el vapor = 0.472

**13.51** (a) Debido a que el NaCl es un electrólito fuerte, un mol de NaCl produce dos veces más partículas disueltas que un mol de soluto molecular  $C_6H_{12}O_6$ . La elevación del punto de ebullición está directamente relacionada con los moles totales de partículas disueltas; por tanto, el NaCl 0.10 m tiene el punto de ebullición más alto. (b) NaCl 0.10 m:  $\Delta T_b = 0.101^\circ C$ ,  $T_b = 100.1^\circ C$ ;  $C_6H_{12}O_6$  0.10 m:  $\Delta T_b = 0.051^\circ C$ ,  $T_b = 100.1^\circ C$

**13.53** Fenol 0.030 m > glicerina 0.040 m = KBr 0.020 m

**13.55** (a)  $T_f = -115.3^\circ C$ ,  $T_b = 78.8^\circ C$  (b)  $T_f = -67.9^\circ C$ ,  $T_b = 64.6^\circ C$  (c)  $T_f = -0.91^\circ C$ ,  $T_b = 100.3^\circ C$  **13.57**  $\pi = 0.0271$  atm

**13.59**  $M = 1.8 \times 10^2$  g/mol de adrenalina **13.61**  $M = 1.39 \times 10^4$  g/mol de lisozima **13.63** (a)  $i = 2.76$  (b) Cuanto más concentrada está la disolución, tanto mayor es la formación de pares de iones y menor el valor medido de  $i$ . **13.65** (a) En el estado gaseoso las moléculas están muy separadas y las fuerzas intermoleculares de atracción son pequeñas. Cuando se combinan dos gases, todos los términos de la ecuación 13.1 son prácticamente cero y la mezcla es siempre homogénea. (b) Para establecer si una dispersión de Faraday es una disolución verdadera o un coloide, haga pasar un haz de luz a través de ella. Si la luz se dispersa, la dispersión es un coloide. **13.67** (a) Hidrofóbico (b) hidrofílico (c) hidrofóbico **13.69** Las repulsiones electrostáticas entre los grupos de la superficie de las partículas dispersas inhiben la coalescencia. Los coloides hidrofílicos se coagulan agregando electrólitos, y ciertos coloides se coagulan por calentamiento. **13.71** La periferia de la molécula de BHT tiene principalmente grupos parecidos a hidrocarburos, como  $-CH_3$ . El único grupo  $-OH$  está más bien sepultado en el interior y contribuye poco a aumentar la solubilidad en agua. Por tanto, es más probable que el BHT sea soluble en el hidrocarburo no polar hexano,  $C_6H_{14}$ , que en el agua polar.

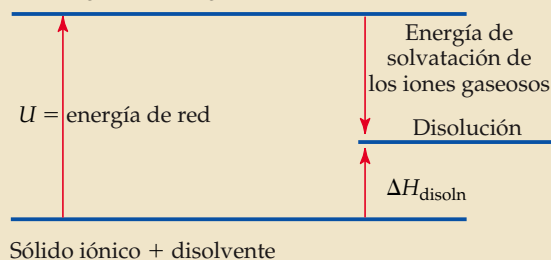
**13.73** (a)  $1 \times 10^{-4} M$  (b) 60 mm de Hg **13.76** Una disolución con 12 ppm de KCl tiene mayor molaridad de iones  $K^+$ .

**13.79** (a) Na 0.16 m (b) Na 2.0 M (c) Es evidente que con respecto a esta amalgama la molalidad y la molaridad no son iguales. Sólo en el caso en que un kg de disolvente y la masa de un litro de disolución son casi iguales tienen valores semejantes las dos unidades de concentración. **13.82** (a)  $T_f = -0.6^\circ C$  (b)  $T_f = -0.4^\circ C$

**13.85** (a)  $K_b = 2.34^\circ C/m$  (b)  $M = 2.6 \times 10^2$  g/mol

**13.89** (a)  $CF_4$ ,  $1.7 \times 10^{-4} m$ ;  $CClF_3$ ,  $9 \times 10^{-4} m$ ;  $CCl_2F_2$ ,  $2.3 \times 10^{-2} m$ ;  $CHClF_2$ ,  $3.5 \times 10^{-2} m$  (b) La molalidad y la molaridad son numéricamente semejantes cuando los kilogramos de disolvente y los litros de disolución son casi iguales. Esto se cumple en las disoluciones diluidas y cuando la densidad del disolvente es cercana a 1 g/mL, como en este problema. (c) El agua es un disolvente polar; la solubilidad de los solutos aumenta con su polaridad. De los fluorocarbonos de la tabla, el  $CF_4$ , no polar, es el menos soluble, y el más polar de ellos,  $CHClF_2$ , es el más soluble en  $H_2O$ . (d) La constante de la ley de Henry del  $CHClF_2$  es de  $3.5 \times 10^{-2}$  mol/L-atm. Este valor es mayor que la constante de la ley de Henry del  $N_2(g)$  porque el  $N_2(g)$  es no polar y de menor masa molecular que el  $CHClF_2$ .

**13.93** (a) catión (g) + anión (g) + disolvente



(b) La energía de red ( $U$ ) guarda una relación inversa con la distancia entre los iones, de modo que las sales con cationes grandes, como el  $(CH_3)_4N^+$ , tienen energías de red más pequeñas que las sales con cationes simples como el  $Na^+$ . Asimismo, los grupos  $-CH_3$  del catión grande pueden tener interacciones de dispersión con grupos no polares de las moléculas de disolvente, lo que da por resultado una energía de solvatación más negativa de los iones gaseosos. En general, en el caso de las sales con cationes más grandes, las energías de red son más pequeñas (menos positivas), la energía de solvatación de los iones gaseosos es más negativa, y el  $\Delta H_{soln}$  es menos endotérmico. Estas sales son más solubles en disolventes polares no acuosos. **13.96** La fórmula tanto empírica como molecular es  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ .

### Capítulo 14

**14.1** (a) La velocidad de reacción es el cambio en la cantidad de productos o reactivos en un intervalo de tiempo dado. (b) Las velocidades dependen de la concentración de los reactivos, del área total de éstos, de la temperatura y de la presencia de un catalizador. (c) Es necesario conocer la estequiometría de la reacción (razones molares de reactivos y productos) para relacionar la velocidad de desaparición de los reactivos con la velocidad de aparición de los productos.

#### 14.3

Tiempo (min)	Mol de A	(a) Mol de B	[A] (mol/L)	$\Delta[A]$ (mol/L)	(b) Velocidad (M/s)
0	0.065	0.000	0.65		
10	0.051	0.014	0.51	-0.14	$2.3 \times 10^{-4}$
20	0.042	0.023	0.42	-0.09	$1.5 \times 10^{-4}$
30	0.036	0.029	0.36	-0.06	$1.0 \times 10^{-4}$
40	0.031	0.034	0.31	-0.05	$0.8 \times 10^{-4}$

(c)  $\Delta[B]_{prom}/\Delta t = 1.3 \times 10^{-4} M/s$

#### 14.5

Tiempo (s)	Intervalo de tiempo (s)	Concentración (M)	$\Delta M$	Velocidad (M/s)
0		0.0165		
2,000	2,000	0.0110	-0.0055	$28 \times 10^{-7}$
5,000	3,000	0.00591	-0.0051	$17 \times 10^{-7}$
8,000	3,000	0.00314	-0.00277	$9.23 \times 10^{-7}$
12,000	4,000	0.00137	-0.00177	$4.43 \times 10^{-7}$
15,000	3,000	0.00074	-0.00063	$2.1 \times 10^{-7}$

**14.7** A partir de las pendientes de las tangentes a la gráfica, las velocidades son  $-1.2 \times 10^{-6} M/s$  a 5000 s,  $-5.8 \times 10^{-7} M/s$  a 8000 s. **14.9** (a)  $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t = \Delta[H_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$

(b)  $-\frac{1}{2} \Delta[N_2O]/\Delta t = \frac{1}{2} \Delta[N_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$

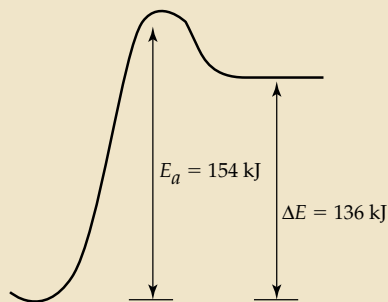
(c)  $-\Delta[N_2]/\Delta t = -\frac{1}{3} \Delta[H_2]/\Delta t = \frac{1}{2} \Delta[NH_3]/\Delta t$

**14.11** (a)  $-\Delta[O_2]/\Delta t = 0.43$  mol/s;  $\Delta[H_2O]/\Delta t = 0.85$  mol/s

(b)  $P_{total}$  disminuye a razón de 12 torr/min **14.13** (a) Si  $[A]$  se duplica, la velocidad aumenta por un factor de cuatro; la constante de velocidad,  $k$ , no cambia. La velocidad es proporcional a  $[A]^{-2}$ ; por tanto, cuando el valor de  $[A]$  se duplica, la velocidad cambia por  $2^2$ , o sea 4. La constante de velocidad,  $k$ , es la constante de proporcionalidad que no cambia a menos que la temperatura cambie. (b) La reacción es de segundo orden respecto a A, de primer orden respecto a B, y de tercer orden en conjunto. (c) unidades de  $k = M^{-2} s^{-1}$  **14.15** (a) Velocidad =  $k[N_2O_5]$  (b) Velocidad =  $1.16 \times 10^{-4} M/s$  (c) Cuando se duplica la concentración de  $N_2O_5$ , la velocidad de la reacción se duplica. **14.17** (a, b)  $k = 1.7 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$  (c) Si se triplica  $[OH^-]$ , la velocidad se triplica. **14.19** (a)  $x = 1$  (b)  $x = 3$

(c)  $x = 0$ . La velocidad no depende de  $[A]$ . **14.21** (a) Velocidad =  $k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]$  (b)  $k = 60.4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (c) Velocidad =  $3.02 \times 10^{-5} \text{ M/s}$  **14.23** (a) Velocidad =  $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  (b, c)  $k_{\text{prom}} = 7.11 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  **14.25** (a) Velocidad =  $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$  (b)  $k_{\text{prom}} = 1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (c)  $\frac{1}{2} \Delta[\text{NOBr}]/\Delta t = -\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t$  (d)  $-\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t = 8.4 \text{ M/s}$  **14.27** (a)  $[A]_0$  es la concentración molar del reactivo A en el tiempo 0.  $[A]_t$  es la concentración molar del reactivo A en el tiempo  $t$ .  $t_{1/2}$  es el tiempo necesario para que  $[A]_0$  se reduzca por un factor de 2.  $k$  es la constante de velocidad de una reacción en particular. (b) Una gráfica de  $\ln[A]$  en función del tiempo da una línea recta si la reacción es de primer orden. **14.29** (a)  $k = 3.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (b)  $t_{1/2} = 3.2 \times 10^4 \text{ s}$  **14.31** (a)  $P_{65} = 20 \text{ torr}$  (b)  $t = 51 \text{ s}$  **14.33** Grafique  $\ln P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$  en función del tiempo,  $k = -(\text{pendiente}) = 2.19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  **14.35** (a) La gráfica de  $1/[A]$  en función del tiempo es lineal; por tanto, la reacción es de segundo orden respecto a  $[A]$ . (b)  $k = 0.040 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (c)  $t_{1/2} = 38 \text{ min}$  **14.37** (a) la gráfica de  $1/[\text{NO}_2]$  en función del tiempo es lineal; por tanto, la reacción es de segundo orden respecto a  $\text{NO}_2$ . (b)  $k = \text{pendiente} = 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  **14.39** (a) La idea central del *modelo de colisiones* es que las moléculas deben chocar para reaccionar. (b) La energía de la colisión y la orientación de las moléculas en el momento de chocar determinan si hay reacción o no. (c) A una temperatura más alta hay más colisiones en total, y cada colisión tiene más energía. **14.41**  $f = 2.33 \times 10^{-2}$ . A 400 K, aproximadamente 1 de cada 43 moléculas tiene esta energía cinética.

**14.43** (a)



(b)  $E_a$  (inversa) =  $18 \text{ kJ/mol}$  **14.45** La reacción (b) es la más rápida, y la reacción (c) la más lenta. **14.47** (a)  $k = 1.1 \text{ s}^{-1}$  (b)  $k = 4.9 \text{ s}^{-1}$  **14.49** Una gráfica de  $\ln k$  en función de  $1/T$  tiene una pendiente de  $-5.71 \times 10^3$ ;  $E_a = -R(\text{pendiente}) = 47.5 \text{ kJ/mol}$ . **14.51** La reacción será 88 veces más rápida a  $50^\circ\text{C}$ , suponiendo las mismas concentraciones iniciales. **14.53** (a) Un *paso elemental* es un proceso que se lleva a cabo en un solo suceso; el orden está dado por los coeficientes de la ecuación balanceada del paso. (b) En un paso elemental *unimolecular* interviene una sola molécula reactivo; en un paso elemental *bimolecular* intervienen dos moléculas reactivo. (c) Un *mecanismo de reacción* es una serie de pasos elementales que describe cómo se lleva a cabo una reacción global y explica la ecuación de velocidad determinada experimentalmente. **14.55** (a) unimolecular, velocidad =  $k[\text{Cl}_2]$  (b) bimolecular, velocidad =  $k[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]$  (c) bimolecular, velocidad =  $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$  **14.57** Hay un intermediario, B, y dos estados de transición. El paso  $\text{B} \rightarrow \text{C}$  es más rápido, y la reacción global  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  es exotérmica. **14.59** (a)  $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g})$  (b) El intermediario es HI. (c) primer paso: velocidad =  $k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ ; segundo paso: velocidad =  $k[\text{HI}][\text{ICl}]$  (d) Si el primer paso es lento, la ecuación de velocidad observada es velocidad =  $k[\text{H}_2][\text{HCl}]$ . **14.61** (a) Velocidad =  $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$  (b) El segundo paso debe ser lento en comparación con el primero. **14.63** (a) Un catalizador aumenta la velocidad de reacción reduciendo la energía de activación,  $E_a$ , o aumentando el factor de frecuencia,  $A$ . (b) Un *catalizador homogéneo* está en la misma fase que los reactivos, en tanto que un *catalizador heterogéneo* está en otra fase. **14.65** (a) Multiplique los coeficientes de la primera reacción por dos y sume. (b) El  $\text{NO}_2(\text{g})$  es un catalizador porque se consume y luego se produce de nuevo en la serie de reacciones. (c) Se trata de una catálisis homogénea. **14.67** El uso de soportes químicamente estables

permite alcanzar áreas totales muy grandes por unidad de masa del catalizador de metal precioso, porque se puede depositar el metal en una capa muy fina, incluso monomolecular, sobre la superficie del soporte. **14.69** Para poner dos átomos de D en un solo carbono, es necesario que uno de los enlaces C—H ya existentes del etileno se rompa mientras la molécula se encuentra adsorbida, de modo que el átomo de H se desprenda como átomo adsorbido y sea sustituido por un átomo de D. Esto requiere una energía de activación más grande que la simple adsorción de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y la adición de un átomo de D a cada carbono. **14.71** (a) Los organismos vivos funcionan con eficiencia dentro de límites de temperatura muy estrechos; el papel de las enzimas como catalizadores homogéneos que aceleran las reacciones deseables sin que haya calentamiento ni efectos secundarios indeseables es crucial para los sistemas biológicos. (b) *catalasa*:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ; *nitrogenasa*:  $\text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  (fijación de nitrógeno) **14.73** (a) La reacción catalizada es aproximadamente 10 000 000 veces más rápida a  $25^\circ\text{C}$ . (b) La reacción catalizada es 180 000 veces más rápida a  $125^\circ\text{C}$ . **14.75**  $\Delta[\text{Cl}^-]/\Delta t = 7.8 \times 10^{-7} \text{ M/s}$  **14.78** (a) Velocidad =  $k[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$  (b)  $k = 8.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (c) Velocidad =  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$  **14.80** (a)  $k = 4.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (b)  $[\text{urea}] = 0.059 \text{ M}$  (c)  $t_{1/2} = 1.62 \times 10^3 \text{ s}$  **14.84** Una gráfica de  $\ln K$  en función de  $1/T$  es lineal, con pendiente =  $-1.751 \times 10^4$ .  $E_a = -(\text{pendiente})R = 1.5 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ . **14.87** (a)  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CHCl}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{CCl}_4(\text{g})$  (b)  $\text{Cl}(\text{g})$ ,  $\text{CCl}_3(\text{g})$  (c) paso 1, unimolecular; paso 2, bimolecular; paso 3, bimolecular (d) El paso 2, el paso lento, es determinante de la velocidad. (e) Velocidad =  $k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$  **14.89** *Enzima*: anhídrido carbónico; *sustrato*: ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ); *número de recambio*:  $1 \times 10^7$  moléculas/s **14.91** Presión parcial de  $\text{O}_2 = 0.402 \text{ atm}$  **14.93** (a) Use manómetro de extremo abierto, reloj, regla y baño de temperatura constante. Cargue el matraz con  $\text{HCl}(\text{ac})$  y lea la altura del Hg en los dos brazos del manómetro. Agregue rápidamente  $\text{Zn}(\text{s})$  al matraz y registre el tiempo = 0 cuando el  $\text{Zn}(\text{s})$  entra en contacto con el ácido. Registre la altura de Hg en un brazo del manómetro a intervalos de tiempo convenientes (v.g., 5 s). Calcule la presión de  $\text{H}_2(\text{g})$  en cada tiempo. Puesto que  $P = (n/V)RT$ ,  $\Delta P/\Delta t$  a temperatura constante es una medida aceptable de la velocidad de reacción. (b) Mantenga constante la cantidad de  $\text{Zn}(\text{s})$  y varíe la concentración de  $\text{HCl}(\text{ac})$  para determinar el orden de reacción del  $\text{H}^+$  y del  $\text{Cl}^-$ . Mantenga constante la concentración de  $\text{HCl}(\text{ac})$  y varíe la cantidad de  $\text{Zn}(\text{s})$  para determinar el orden del  $\text{Zn}(\text{s})$ . Combine esta información para escribir la ecuación de velocidad. (c)  $-\Delta[\text{H}^+]/\Delta t = 2\Delta[\text{H}_2]/\Delta t$ ; la velocidad de desaparición de  $\text{H}^+$  es dos veces mayor que la velocidad de aparición de  $\text{H}_2(\text{g})$ .  $[\text{H}_2] = P/RT$  (d) Modificando la temperatura del baño de temperatura constante, mida los datos de velocidad a varias temperaturas y calcule la constante de velocidad  $k$  a estas temperaturas. Grafique  $\ln k$  en función de  $1/T$ ; la pendiente de la recta es  $-E_a/R$ . (e) Mida los datos de velocidad a temperatura, concentración de  $\text{HCl}$  y masa de  $\text{Zn}(\text{s})$  constantes, variando sólo la forma del  $\text{Zn}(\text{s})$ . Compare la velocidad de reacción de las tiras y los gránulos de metal. **14.96** Los cambios de temperatura alteran la energía cinética de los diversos grupos de la enzima y su tendencia a formar asociaciones moleculares o a liberarse de ellas. A temperaturas por encima de la temperatura de actividad máxima, se ha impartido energía cinética suficiente para destruir la estructura tridimensional de la enzima. Éste es el proceso de *desnaturalización*. En el modelo de llave y cerradura de la acción enzimática, el sitio activo es el lugar específico de la enzima donde se lleva a cabo la reacción. La geometría precisa del sitio activo permite que el sustrato se aloje en él y también lo activa. Cuando se desnaturaliza una enzima, se destruye su actividad porque se ha deshecho el sitio activo.

## Capítulo 15

**15.1** Sí. En los cuadros cuarto y quinto, las cantidades (concentraciones) relativas de A y B son constantes. Aunque la reacción continúa, las velocidades de  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  y  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  son iguales.

**15.3** (a)  $K_{eq} = 2.8 \times 10^{-2}$  (b) Puesto que  $k_d < k_i$ , para que las dos velocidades sean iguales [A] debe ser mayor que [B].  
**15.5** (a) La ley de acción de masas expresa la relación entre las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio de cualquier reacción.  $K_{eq} = P_{NOBr_2}/P_{NO} \times P_{Br_2}$  (b) La expresión de la constante de equilibrio es una ecuación algebraica donde las variables son las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos de una reacción química específica. La constante de equilibrio es un número; es el cociente calculado a partir de la expresión de equilibrio de una reacción química en particular.  
 (c) Introduzca una cantidad conocida de NOBr<sub>2</sub>(g) en un recipiente de volumen conocido a una temperatura constante (conocida). Cuando se haya establecido el equilibrio, mida la presión total del matraz. Con base en una tabla que presente los diferentes espacios al equilibrio, calcule las presiones y concentraciones de equilibrio y el valor de la  $K_{eq}$ .  
**15.7** (a)  $K_{eq} = P_{N_2O} \times P_{NO_2}/P_{NO}^2$ ; homogénea  
 (b)  $K_{eq} = P_{CS_2} \times P_{H_2}^4/P_{CH_4} \times P_{H_2S}^2$ ; homogénea  
 (c)  $K_{eq} = P_{CO}^4/P_{Ni(CO)_4}$ ; heterogénea  
 (d)  $K_{eq} = [H^+][F^-]/[HF]$ ; homogénea  
 (e)  $K_{eq} = [Ag^+]^2/[Zn^{2+}]$ ; heterogénea  
**15.9** (a) principalmente reactivos (b) principalmente productos  
**15.11** (a)  $K_{eq} = 4.2 \times 10^2$  (b) El equilibrio favorece al SO<sub>3</sub> a esta temperatura.  
**15.13** (a)  $K_{eq} = 0.0490$  (b)  $K_{eq} = 416$  (c) 5.21  
**15.15** (a)  $K_{eq} = 0.10$  (b)  $K_{eq} = 1.2 \times 10^{-4}$  (c)  $K_{eq} = 8.3 \times 10^3$   
**15.17** (a)  $K_{eq} = [Hg]^4 P_{O_2}/[Hg_2O]^2$  (b) La concentración molar, esto es, la razón de los moles de una sustancia respecto al volumen ocupado por ella, es constante en los sólidos y líquidos puros.  
 (c)  $K_{eq} = P_{O_2}$   
**15.19**  $K_{eq} = 1.84 \times 10^{-2}$  **15.21**  $K_{eq} = 51$   
**15.23** (a)  $P_{H_2} = 0.299$  atm,  $P_{N_2} = 0.466$  atm,  $P_{H_2O} = 3.394$  atm (a las cifras significativas apropiadas, estos valores son 0.3 atm, 0.5 atm y 3.4 atm) (b)  $K_{eq} = 25.65$  o  $3 \times 10^1$  (una cifra significativa)  
**15.25** (a)  $P_{CO_2} = 3.87$ ,  $P_{H_2} = 1.82$ ,  $P_{CO} = 0.23$   
 (b)  $K_{eq} = 0.11$  **15.27** (a) Un cociente de reacción es el resultado de un conjunto general de concentraciones; en cambio, la constante de equilibrio demanda las concentraciones al equilibrio.  
 (b) a la derecha (c) Las concentraciones que se usen para calcular  $Q$  deben ser concentraciones al equilibrio. **15.29** (a)  $Q = 3.35 \times 10^{-7}$ ; la reacción avanza hacia la izquierda. (b)  $Q = 1.68 \times 10^{-10}$ ; la reacción avanza hacia la derecha. (c)  $Q = 2.19 \times 10^{-10}$ ; la mezcla está en equilibrio. **15.31**  $P_{Cl_2} = 4.98$  atm  
**15.33** (a)  $P_{Br_2} = 0.980$  atm,  $P_{Br} = 0.361$  atm; 0.451 g de Br (b)  $P_{HI} = 4.7$  atm, 21 g de HI  
**15.35**  $P_{NO} = 0.43$  atm,  $P_{N_2} = P_{O_2} = 18$  atm  
**15.37** La presión de equilibrio de Br<sub>2</sub>(g) es de 0.416 atm.  
**15.39** (a)  $P_{PH_3} = P_{BCl_3} = 0.233$  atm (b) Se necesita un poco más de 0.608 g de PH<sub>3</sub>BCl<sub>3</sub>. **15.41**  $P_{IBr} = 15.5$  atm,  $P_{I_2} = P_{Br_2} = 0.926$  atm  
**15.43** (a) Desplaza el equilibrio a la derecha (b) reduce el valor de  $K$  (c) desplaza el equilibrio a la izquierda (d) ningún efecto (e) ningún efecto (f) desplaza el equilibrio a la derecha  
**15.45** (a) Ningún efecto (b) ningún efecto (c) aumenta la constante de equilibrio (d) ningún efecto  
**15.47** (a)  $\Delta H^\circ = -155.7$  kJ (b) La reacción es exotérmica; por tanto, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. (c)  $\Delta n$  no es igual a cero; por tanto, un cambio de volumen a temperatura constante influye en la fracción de productos en la mezcla al equilibrio. **15.49** (a)  $K_{eq} = 1.5 \times 10^{-39}$  (b) Los reactivos son mucho más abundantes que los productos en el equilibrio. **15.51**  $K_{eq} = 18$  **15.54** (a)  $P_t = 0.74$  atm (b)  $K_{eq} = 0.40$  **15.57**  $P_{PH_3} = 6.8 \times 10^{-2}$  atm  
**15.60** (a)  $Q = 1.7$ ;  $Q > K_{eq}$ ; la reacción se desplaza a la izquierda. (b)  $Q = 1.7$ ;  $Q > K_{eq}$ ; la reacción se desplaza a la izquierda. (c)  $Q = 5.8 \times 10^{-3}$ ;  $Q < K_{eq}$ ; la mezcla de reacción se desplaza a

la derecha. **15.63** El valor máximo de  $Q$  es de 4.1; habrá reducción. **15.66**  $P_{H_2} = P_{I_2} = 1.48$  atm;  $P_{HI} = 10.22$  atm  
**15.69** Lo que afirma la patente es falso. Un catalizador no altera la posición del equilibrio de un sistema, sólo la rapidez de aproximación a la condición de equilibrio.  
**15.70** (a) (i)  $K_{eq} = [Na^+]/[Ag^+]$  (ii)  $K_{eq} = [Hg^{2+}]^3/[Al^{3+}]^2$  (iii)  $K_{eq} = [Zn^{2+}]P_{H_2}/[H_2]^2$  (b) Con base en datos de la tabla 4.5: (1) El Ag<sup>+</sup> está muy abajo del Na; por tanto, la reacción se desplaza a la derecha y  $K_{eq}$  es grande. (ii) El Al<sup>3+</sup> está arriba del Hg; por tanto, la reacción no se desplaza a la derecha y  $K_{eq}$  es pequeña. (iii) El H<sup>+</sup> está abajo del Zn; por tanto, la reacción se desplaza a la derecha y  $K_{eq}$  es grande. (c)  $K_{eq} > 1$  en esta reacción; por tanto, el Cd está abajo del Fe. **15.72** (a) Al equilibrio, las reacciones directa e inversa se llevan a cabo a la misma velocidad. (b) El equilibrio favorece a los reactivos. (c) Un catalizador reduce la energía de activación de las reacciones tanto directa como inversa. (d) La razón de las constantes de velocidad no cambia. (e) El valor de  $K_{eq}$  aumenta con la temperatura. **15.75** A 850°C,  $K_{eq} = 14.1$ ; a 950°C,  $K_{eq} = 78.8$ ; a 1050°C,  $K_{eq} = 2.7 \times 10^2$ ; a 1200°C,  $K_{eq} = 1.7 \times 10^3$ . Puesto que  $K_{eq}$  aumenta con la temperatura, la reacción es endotérmica.

### Capítulo 16

**16.1** Las disoluciones de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conducen la electricidad, tienen sabor agrio, vuelven rojo el papel tornasol (son ácidos), neutralizan las disoluciones de bases y reaccionan con los metales activos con desprendimiento de H<sub>2</sub>(g). Las disoluciones de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tienen estas propiedades en común porque ambos compuestos son ácidos fuertes. Es decir, los dos se disocian totalmente en agua para formar H<sup>+</sup>(ac) y un anión. (El HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> no se disocia en su totalidad, pero la primera etapa de disociación del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sí se completa.) La presencia de iones permite que las disoluciones conduzcan la electricidad; la presencia de H<sup>+</sup>(ac) a una concentración mayor que  $1 \times 10^{-7}$  M explica las demás propiedades citadas. **16.3** (a) La definición de Arrhenius de los ácidos se limita a las disoluciones acuosas; la definición de Brønsted-Lowry es aplicable a todos los estados físicos. (b) El HCl es el ácido de Brønsted-Lowry; el NH<sub>3</sub> es la base de Brønsted-Lowry. **16.5** (a) HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (c) HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (d) NH<sub>3</sub>

### 16.7

Ácido de B-L	+	Base de B-L	⇌	Ácido Conjugado	+	Base Conjugada
(a) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ac)		CN <sup>-</sup> (ac)		HCN(ac)		NH <sub>3</sub> (ac)
(b) H <sub>2</sub> O(l)		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N(ac)		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> (ac)		OH <sup>-</sup> (ac)
(c) HCHO <sub>2</sub> (ac)		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ac)		HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ac)		CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ac)

**16.9** (a) Ácido: HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>(ac) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(ac) + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(ac)  
 Base: HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>(ac) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(ac) + OH<sup>-</sup>(ac)  
 (b) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es el ácido conjugado de HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> es la base conjugada de HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>. **16.11** (a) débil, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (b) fuerte, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (c) débil, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (d) despreciable (e) débil, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. **16.13** (a) HBr. Es uno de los siete ácidos fuertes. (b) F<sup>-</sup>. El HCl es un ácido más fuerte que el HF; por tanto, el F<sup>-</sup> es la base conjugada más fuerte. **16.15** (a) HF(ac) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(ac), el equilibrio está desplazado a la izquierda (b) OH<sup>-</sup>(ac) + OH<sup>-</sup>(ac), el equilibrio está desplazado a la derecha (c) H<sub>2</sub>S(ac) + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ac), el equilibrio está desplazado a la derecha. **16.17** (a) La autodisociación es la disociación de una molécula neutra en un anión y un catión. La expresión de equilibrio de la autodisociación del agua es

$\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$ . (b) El agua pura es mala conductora de la electricidad porque contiene muy pocos iones. (c) Si una disolución es ácida, contiene más  $\text{H}^+$  que  $\text{OH}^-$ .

**16.19** (a)  $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-10} \text{ M}$ , básica (b)  $[\text{H}^+] = 3.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ , ácida (c)  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , básica

**16.21**  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 3.5 \times 10^{-8} \text{ M}$  **16.23** (a)  $[\text{H}^+]$  cambia por un factor de 100. (b)  $[\text{H}^+]$  cambia por un factor de 3.2

**16.25** (a)  $[\text{H}^+]$  disminuye, el pH aumenta (b) El pH está entre 4 y 5. Por cálculo,  $\text{pH} = 4.5$ ; la disolución es ácida. (c)  $\text{pH} = 7.8$  está entre  $\text{pH} 7$  y  $\text{pH} 8$ , más cerca de  $\text{pH} = 8$ . Una buena estimación es  $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-8} \text{ M}$  y  $[\text{OH}^-] = 7 \times 10^{-7} \text{ M}$ . Por cálculo,  $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-8}$ ;  $[\text{OH}^-] = 6 \times 10^{-7} \text{ M}$

**16.27**

$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pOH	Ácida o Básica
$7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1.3 \times 10^{-12} \text{ M}$	2.12	11.88	ácida
$2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$	$3.6 \times 10^{-10} \text{ M}$	4.56	9.44	ácida
$5.6 \times 10^{-9} \text{ M}$	$1.8 \times 10^{-6} \text{ M}$	8.25	5.75	básica
$5.0 \times 10^{-9} \text{ M}$		8.30	5.70	básica

**16.29**  $[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 6.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

**16.31** (a) Un ácido fuerte se disocia totalmente en iones en disolución acuosa. (b)  $[\text{H}^+] = 0.500 \text{ M}$  (c) HCl, HBr, HI

**16.33** (a)  $[\text{H}^+] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2.07$

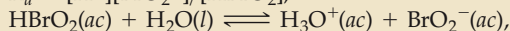
(b)  $[\text{H}^+] = 0.0419 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1.377$  (c)  $[\text{H}^+] = 0.0250 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1.602$  (d)  $[\text{H}^+] = 0.167 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 0.778$  **16.35**

(a)  $[\text{OH}^-] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 11.48$  (b)  $[\text{OH}^-] = 0.3758 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 13.5750$

(c)  $[\text{OH}^-] = 8.75 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9.942$  (d)  $[\text{OH}^-] = 0.17 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 13.23$  **16.37**  $3.2 \times 10^{-3} \text{ M NaOH}$  **16.39**  $\text{pH} = 13.400$

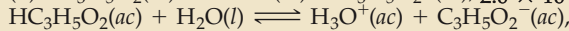
**16.41** (a)  $\text{HBrO}_2(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{BrO}_2^-(ac)$ ,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{BrO}_2^-]}{[\text{HBrO}_2]}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BrO}_2^-]}{[\text{HBrO}_2]}$$

(b)  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-(ac)$ ,  $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2]} \quad \mathbf{16.43} \quad K_a = 1.4 \times 10^{-4}$$

**16.45**  $[\text{H}^+] = [\text{X}^-] = 0.019 \text{ M}$ ,  $[\text{HX}] = 0.181 \text{ M}$ ,

$$K_a = 2.0 \times 10^{-3} \quad \mathbf{16.47} \quad 0.089 \text{ M HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

**16.49**  $[\text{H}^+] = [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,

$$[\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2] = 0.048 \text{ M} \quad \mathbf{16.51} \quad (a) [\text{H}^+] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M},$$

$\text{pH} = 2.95$  (b)  $[\text{H}^+] = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3.76$

(c)  $[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9.15$

**16.53**  $[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1.71$

**16.55** (a)  $[\text{H}^+] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 0.69% de disociación

(b)  $[\text{H}^+] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 1.4% de disociación

(c)  $[\text{H}^+] = 8.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 2.2% de disociación

**16.57**  $\text{HX}(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{X}^-(ac)$ ;  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$ .

Suponga que el porcentaje de ácido que se disocia es

pequeño. Sea  $[\text{H}^+] = [\text{X}^-] = y$ ,  $K_a = y^2/[\text{HX}]$ ;  $y =$

$$K_a^{1/2}/[\text{HX}]^{1/2}. \text{ Porcentaje de disociación} = y/[\text{HX}] \times 100.$$

Sustituyendo  $y$ , porcentaje de disociación = 100

$$K_a^{1/2}/[\text{HX}]^{1/2}/[\text{HX}] \text{ o } 100 K_a^{1/2}/[\text{HX}]^{1/2}. \text{ Es decir, el porcentaje}$$

de disociación varía inversamente con la raíz cuadrada de la concentración de HX. **16.59**  $[\text{H}^+] = 5.72 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2.24$ ,  $[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] = 1.2 \times 10^{-9} \text{ M}$ . La aproximación de que la primera disociación es de menos del 5% de la concentración total de ácido no es válida; es preciso resolver la ecuación cuadrática. La  $[\text{H}^+]$  que se genera en la segunda y tercera disociaciones es pequeña en comparación con la que está presente

debido a la primera etapa; la segunda y tercera disociaciones se pueden pasar por alto para calcular la  $[\text{H}^+]$  y el pH. **16.61** Todas las bases de Brønsted-Lowry contienen al menos un par electrónico no compartido (solitario) que atrae al  $\text{H}^+$ .

**16.63** (a)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$ ;  
 $K_b = \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]}$

(b)  $\text{CO}_3^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(ac) + \text{OH}^-(ac)$ ;

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{(c) -}$$

$\text{CHO}_2^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HCHO}_2(ac) + \text{OH}^-(ac)$ ;

$$K_b = \frac{[\text{HCHO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{CHO}_2^-]} \quad \mathbf{16.65} \text{ Con base en la fórmula}$$

cuadrática,  $[\text{OH}^-] = 6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 11.82$ .

**16.67** (a)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}] = 0.033 \text{ M}$ ,

$$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+] = [\text{OH}^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{(b) } K_b = 1.4 \times 10^{-4}$$

**16.69** (a) Con respecto a un par de ácido conjugado/base conjugada como  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ , la  $K_b$  de la base conjugada siempre se puede calcular a partir de la  $K_a$  del ácido conjugado, por lo que no es necesaria una lista de valores de  $K_b$  por separado. (b)  $K_b = 7.7 \times 10^{-5}$  (c) El fenolato es una base más fuerte que el  $\text{NH}_3$ . **16.71** (a) El ácido acético es más fuerte.

(b) El ion hipoclorito es la base más fuerte.

(c)  $K_b$  de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- = 5.6 \times 10^{-10}$ ,  $K_b$  de  $\text{ClO}^- = 3.3 \times 10^{-7}$

**16.73** (a)  $[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 11.15$

(b)  $[\text{OH}^-] = 3.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 11.58$  (c)  $[\text{NO}_2^-] = 0.50 \text{ M}$ ,

$[\text{OH}^-] = 3.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 8.52$  **16.75** (a) Ácida (b) ácida

(c) básica (d) neutra (e) ácida **16.77** La sal desconocida es

$\text{NaF}$ . **16.79**  $[\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 8.70$  **16.81** (a) A medida que la electronegatividad del átomo central (X) aumenta, la fuerza del oxiácido crece. (b) Conforme el número de átomos de oxígeno no protonados de la molécula aumenta, la fuerza del oxiácido crece. **16.83** (a) El  $\text{HNO}_3$  es un ácido más fuerte porque tiene un átomo de oxígeno no protonado adicional y, por tanto, el número de oxidación del N es mayor.

(b) En los hidruros binarios, la fuerza ácida aumenta al descender por una familia; por tanto, el  $\text{H}_2\text{S}$  es un ácido más fuerte que el  $\text{H}_2\text{O}$ . (c) El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un ácido más fuerte porque el anión  $\text{HSO}_4^-$  retiene el  $\text{H}^+$  con mucha más fuerza. (d) Entre los oxiácidos, cuanto mayor es la electronegatividad del átomo central, tanto más fuerte es el ácido; por tanto, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es el ácido más fuerte. (e) El  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  es más fuerte porque los átomos electronegativos de Cl atraen densidad electrónica de otras partes de la molécula, lo cual debilita el enlace O—H y facilita la extracción del  $\text{H}^+$ . **16.85** (a)  $\text{BrO}^-$  (b)  $\text{BrO}^-$

(c)  $\text{HPO}_4^{2-}$  **16.87** (a) Verdadero (b) Falso. En una serie de ácidos que tienen el mismo átomo central, la fuerza ácida aumenta con el número de átomos de oxígeno no protonados unidos al átomo central. (c) Falso. El  $\text{H}_2\text{Te}$  es un ácido más fuerte que el  $\text{H}_2\text{S}$  porque el enlace H—Te es más largo, más débil, y se disocia con más facilidad que el enlace H—S. **16.89** Sí. La definición de Arrhenius de una base, un donador de  $\text{OH}^-(ac)$ , es la más restrictiva; la definición de Brønsted, un receptor de  $\text{H}^+$ , es más general; y la definición de Lewis, un donador de pares electrónicos, es la más general. Toda sustancia que se ajuste a la estrecha definición de Arrhenius cabrá en las definiciones de Brønsted y de Lewis, más amplias. **16.91** (a) Ácido:  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ; base:  $\text{H}_2\text{O}$  (b) Ácido:  $\text{H}_2\text{O}$ ; base:  $\text{CN}^-$  (c) Ácido:  $\text{BF}_3$ ; base:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (d) Ácido:  $\text{HIO}$ ; base:  $\text{NH}_2^-$  **16.93** (a)  $\text{Cu}^{2+}$ , mayor carga catiónica (b)  $\text{Fe}^{3+}$ , mayor carga catiónica (c)  $\text{Al}^{3+}$ , menor radio catiónico, misma carga **16.95** (a) Correcto. (b) Incorrecto. Un ácido de Brønsted debe tener hidrógeno disociable. Los ácidos de Lewis son receptores de pares electrónicos, pero no necesitan tener hidrógeno disociable. (c) Correcto. (d) Incorrecto. El  $\text{K}^+$  es despreciable como ácido de Lewis porque su radio iónico relativamente grande y su pequeña carga positiva lo hacen poco atrayente de pares electrónicos. (e) Correcto. **16.98** Suponga que  $T = 25^\circ\text{C}$ . Si las



concentraciones de solutos ácidos o básicos son menores que  $1 \times 10^{-6} M$ , considere la autodisociación del agua como una fuente de  $H^+(ac)$  u  $OH^-(ac)$ . En el caso de esta disolución,  $[H^+] = 9.9 \times 10^{-8} M$ ,  $pH = 7.01$ . **16.99** (a) Una disolución  $0.1 M$  de un ácido débil (b) el ácido con  $K_a = 8 \times 10^{-6}$  (c) la base con  $pK_b = 4.5$  **16.101** (a)  $[H^+] = 0.050 M$ ,  $pH = 1.30$  (b)  $[H^+] = 0.10 M$ ,  $pH = 1.00$  (c) Suponiendo que el  $HX^-$  no se disocia, el  $pH$  es de 1.30; por tanto, el  $HX^-$  no está totalmente disociado; el  $H_2X$ , que está totalmente disociado, es un ácido más fuerte que el  $HX^-$ . (d) Puesto que el  $H_2X$  es un ácido fuerte, el  $HX^-$  no tiene tendencia a actuar como base. El  $HX^-$  actúa como un ácido débil; por tanto, una disolución de  $NaHX$  sería ácida. **16.104** Con respecto a todos los compuestos, salvo la cafeína,  $[BH^+]/[B] > 1$ , y la forma protonada predomina. La cafeína, una base muy débil, existe como base neutra. **16.107**  $6.0 \times 10^{13}$  iones  $H^+$  **16.109** (a) Con la precisión de los datos reseñados, el  $pH$  del agua de lluvia de hace 40 años era de 5.4, igual que el  $pH$  actual. Con más cifras significativas,  $[H^+] = 3.63 \times 10^{-6} M$ ,  $pH = 5.440$ . (b) Un cubo de  $20.0 L$  de agua de lluvia actual contiene  $0.02 L$  (con más cifras significativas,  $0.200 L$ ) de  $CO_2$  disuelto. **16.112** [cocaína] =  $2.93 \times 10^{-3} M$ ,  $[OH^-] = 3.4 \times 10^{-6} M$ ,  $K_b = 3.9 \times 10^{-9}$  **16.114** (a)  $K(i) 5.6 \times 10^3$ ,  $K(ii) = 10$  (b) Tanto (i) como (ii) tienen  $K > 1$ ; por tanto, ambas se podrían escribir con flecha sencilla.

## Capítulo 17

**17.1** (a) El grado de disociación de un electrólito débil disminuye cuando se le agrega un electrólito fuerte que contiene un ion en común con el electrólito débil. (b)  $NaNO_2$  **17.3** (a) El  $pH$  aumenta (b) el  $pH$  disminuye (c) el  $pH$  aumenta (d) no hay cambio (e) el  $pH$  disminuye **17.5**  $[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} M$ ,  $pH = 4.73$ ,  $[C_3H_5O_2^-] = 6.0 \times 10^{-2} M$  **17.7** (a)  $pH = 3.53$  (b)  $pH = 5.01$  **17.9** (a) 4.5% de disociación (b) 0.018% de disociación **17.11** En una mezcla de  $HC_2H_3O_2$  y  $NaC_2H_3O_2$ , el  $HC_2H_3O_2$  reacciona con la base adicional y el  $C_2H_3O_2^-$  se combina con el ácido adicional; en consecuencia, la  $[H^+]$  queda prácticamente igual. Aunque el  $HCl$  y el  $Cl^-$  son un par conjugado ácido-base, el  $Cl^-$  no tiene tendencia alguna a combinarse con el ácido adicional para formar  $HCl$  no disociado. Todo el ácido adicional simplemente aumenta la  $[H^+]$  en una mezcla de  $HCl$  y  $NaCl$ . **17.13** (a)  $pH = 3.82$  (b)  $pH = 3.96$  **17.15** (a)  $pH = 4.60$  (b)  $Na^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow HC_2H_3O_2(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac)$  (c)  $HC_2H_3O_2(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow C_2H_3O_2^-(ac) + H_2O(l) + Na^+(ac)$  **17.17**  $0.18 \text{ mol de } NaBrO$  **17.19** (a)  $pH = 4.86$  (b)  $pH = 5.0$  (c)  $pH = 4.71$  **17.21** (a)  $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 11$  (b)  $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 5.4$  **17.23** (a) Curva B (b)  $pH$  en el punto de equivalencia aproximado de la curva A = 8.0,  $pH$  en la proximidad del punto de equivalencia de la curva B = 7.0 (c) Para volúmenes iguales de A y B, la concentración del ácido B es mayor, puesto que requiere un volumen mayor de base para alcanzar el punto de equivalencia. **17.25** (a)  $HX$  es más débil. Cuanto mayor es el  $pH$  en el punto de equivalencia, tanto más fuerte es la base conjugada ( $X^-$ ) y más débil el ácido conjugado ( $HX$ ). (b) La fenolftaleína, que cambia de color en el intervalo de  $pH$  de 8 a 10, es perfecta para el  $HX$  y probablemente apropiada para el  $HY$ . **17.27** (a)  $42.4 \text{ mL de soln. de } NaOH$  (b)  $29.6 \text{ mL de soln. de } NaOH$  (c)  $29.8 \text{ mL de soln. de } NaOH$  **17.29** (a)  $pH = 1.54$  (b)  $pH = 3.30$  (c)  $pH = 7.00$  (d)  $pH = 10.69$  (e)  $pH = 12.74$  **17.31** (a)  $pH = 2.78$  (b)  $pH = 4.74$  (c)  $pH = 6.58$  (d)  $pH = 8.81$  (e)  $pH = 11.03$

(f)  $pH = 12.42$  **17.33** (a)  $pH = 7.00$  (b)  $[HONH_3^+] = 0.100 M$ ,  $pH = 3.52$  (c)  $[C_6H_5NH_3^+] = 0.100 M$ ,  $pH = 2.82$  **17.35** (a) La concentración de sólido no disuelto no aparece en la expresión del producto de solubilidad porque es constante en tanto hay sólido presente. (b)  $K_{sp} = [Ag^+][I^-]$ ;  $K_{sp} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$ ;  $K_{sp} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$ ;  $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2$  **17.37** (a)  $K_{ps} = 7.63 \times 10^{-9}$  (b)  $K_{ps} = 2.7 \times 10^{-9}$  (c)  $5.3 \times 10^{-4} \text{ mol Ba(IO}_3)_2/L$  **17.39**  $K_{ps} = 2.3 \times 10^{-9}$  **17.41** (a)  $7.1 \times 10^{-7} \text{ mol AgBr/L}$  (b)  $1.7 \times 10^{-11} \text{ mol AgBr/L}$  (c)  $5.0 \times 10^{-12} \text{ mol AgBr/L}$  **17.43** (a)  $1.4 \times 10^{-3} \text{ g Mn(OH)}_2/L$  (b)  $1.7 \times 10^{-2} \text{ g/L}$  (c)  $3.6 \times 10^{-7} \text{ g/L}$  **17.45** Más solubles en ácido: (a)  $ZnCO_3$  (b)  $ZnS$  (d)  $AgCN$  (e)  $Ba_3(PO_4)_2$  **17.47**  $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-12} M$  **17.49**  $K = K_{ps} \times K_f = 8 \times 10^4$  **17.51** (a)  $Q < K_{ps}$ ; no precipita  $Ca(OH)_2$  (b)  $Q < K_{ps}$ ; no precipita  $Ag_2SO_4$  **17.53**  $pH = 13.0$  **17.55** Primero precipita  $AgI$ , a  $[I^-] = 4.2 \times 10^{-13} M$ . **17.57** Los primeros dos experimentos eliminan los iones de los grupos 1 y 2 (Fig. 17.22). La ausencia de precipitados de carbonatos insolubles en el filtrado del tercer experimento obliga a descartar los iones del grupo 4. Los iones que podrían estar en la muestra son los del grupo 3 ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Mn^{2+}$ ) y los del grupo 5 ( $NH_4^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$ ). **17.59** (a) Acidifique la disolución con  $HCl 0.5 M$ ; sature con  $H_2S$ . El  $CdS$  precipitará; no así el  $ZnS$ . (b) Agregue un exceso de base; precipita  $Fe(OH)_3(s)$ , pero el  $Cr^{3+}$  forma el complejo soluble  $Cr(OH)_4^-$ . (c) Agregue  $(NH_4)_2HPO_4$ ; el  $Mg^{2+}$  precipita como  $MgNH_4PO_4$ ; el  $K^+$  permanece en disolución. (d) Agregue  $HCl 6 M$ ; el  $Ag^+$  precipita como  $AgCl(s)$ . **17.61** (a) Se requiere base para aumentar la  $[PO_4^{3-}]$  de modo que se exceda el producto de solubilidad de los fosfatos metálicos de interés y precipiten las sales de fosfato. (b) La  $K_{ps}$  de los cationes del grupo 3 es mucho más grande; por tanto, para exceder la  $K_{ps}$  se requiere una  $[S^{2-}]$  mayor. (c) Todos deberán disolverse de nuevo en disolución fuertemente ácida. **17.63** (a)  $pH = 3.025$  (b)  $pH = 2.938$  (c)  $pH = 12.862$  **17.65**  $pK_a = 4.68$  **17.68**  $HOBr$  y  $NaOBr$  en proporción molar de 1 a 1.  $H_2NNH_3^+$  y  $H_2NNH_2$  en proporción molar de 1 a 3.1. **17.70** (a)  $M = 82.2 \text{ g/mol}$  (b)  $K_a = 3.8 \times 10^{-7}$  **17.72** (a) El  $pH$  en el punto de equivalencia es de 8.94; tanto la fenolftaleína como el azul de timol son idóneos. Habitualmente se elige la fenolftaleína porque es más fácil ver el punto final de incoloro a rosa. (b)  $NaOH 0.06206 M$  **17.75** Se obtiene  $1.00 L$  de disolución amortiguadora que contiene  $0.10 \text{ mol de } H_2PO_4^-$  y  $0.35 \text{ mol de } HPO_4^{2-}$ .  $pH = 7.75$  **17.78**  $1.1 \times 10^3 \mu L$  de  $NaOH 1.0 M$  **17.81**  $[Ca^{2+}]$  en disolución =  $9.8 \times 10^{-10} M$  **17.84**  $[SO_4^{2-}] = 9.7 \times 10^{-4} M$ ,  $[Pb^{2+}] = 6.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[Sr^{2+}] = 3.3 \times 10^{-4} M$  **17.87**  $[OH^-]$  debe ser mayor que o igual a  $1.0 \times 10^{-2} M$ . **17.88** (a)  $H^+(ac) + CHO_2^-(ac) \rightleftharpoons HCHO_2(ac)$  (b)  $K = 5.6 \times 10^3$  (c)  $[Na^+] = [Cl^-] = 0.075 M$ ,  $[H^+] = [HCHO_2^-] = 3.7 \times 10^{-3} M$ ,  $[HCHO_2] = 0.071 M$  **17.90**  $[NH_4^+] = 0.10 M$ ,  $[NH_3] = 0.050 M$ ,  $pH = 8.95$  **17.93**  $[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5.7 \times 10^{-4} M$ ,  $K_{sp} = 3.2 \times 10^{-7}$

## Capítulo 18

**18.1** (a) Su perfil de temperatura (b) troposfera: de 0 a 12 km; estratosfera: de 12 a 50 km; mesosfera: de 50 a 85 km; termosfera: de 85 a 110 km **18.3** La presión parcial de  $O_3$  es de  $2.4 \times 10^{-4} \text{ torr}$ . **18.5**  $1.5 \times 10^{17}$  moléculas de  $CO$  **18.7**  $570 \text{ nm}$  **18.9** La fotodisociación del  $O_2$  requiere 1205 kJ/mol. La fotodisociación requiere sólo 495 kJ/mol. A altitudes menores, la radiación solar de longitud de onda corta, de gran energía, ya ha

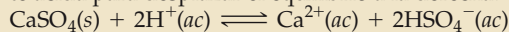
sido absorbida. Abajo de 90 km, el proceso de fotodisociación predomina debido a la mayor concentración de  $O_2$  y a la disponibilidad de radiación de longitud de onda más larga.

**18.11** (a) La velocidad de formación de ozono, que es un proceso exotérmico, es máxima a los 50 km aproximadamente, cerca de la estratopausa. Debido al calor que genera esta reacción de formación, la temperatura es más alta cerca de la estratopausa que en la tropopausa, de menor altitud. (b) El primer paso de la formación de  $O_3$  es la fotodisociación de  $O_2$  en dos átomos de O. Después, un átomo de O y una molécula de  $O_2$  chocan y forman  $O_3^*$ , una especie con un exceso de energía. Si una molécula portadora, como  $N_2$  u  $O_2$ , choca con el  $O_3^*$  y le quita el exceso de energía, se forma  $O_3$ . **18.13** Un hidrofurocarbono es un compuesto que contiene hidrógeno, flúor y carbono; tiene hidrógeno en vez de cloro. Los HFC son potencialmente menos nocivos que los CFC porque su fotodisociación no produce átomos de Cl, los cuales catalizan la destrucción del ozono.

**18.15** (a) El enlace C—F requiere más energía que el enlace C—Cl para disociarse, y las longitudes de onda de luz UV disponibles no lo rompen con facilidad. (b) El cloro está presente en forma de átomos de cloro y moléculas de óxido de cloro, Cl y ClO, respectivamente. **18.17** (a) El CO se enlaza a la hemoglobina de la sangre y bloquea el transporte de  $O_2$  a las células; las personas intoxicadas con CO se asfixian por falta de  $O_2$ .

(b) El  $SO_2$  es muy corrosivo para los tejidos y favorece las enfermedades respiratorias, en especial en las personas que tienen otros problemas respiratorios. También es una fuente importante de lluvia ácida, que daña los bosques y la flora y la fauna de las aguas naturales. (c) El  $O_3$  es sumamente reactivo y tóxico debido a su gran capacidad oxidante. Los productos de sus reacciones con otros contaminantes de la atmósfera irritan los ojos y provocan dificultades respiratorias. **18.19** (a) El metano,  $CH_4$ , es un producto de la descomposición de materia orgánica por ciertos microorganismos; también escapa de los depósitos subterráneos de gas. (b) Se libera  $SO_2$  en los gases volcánicos, y también es un producto de la acción bacteriana sobre la materia vegetal y animal en descomposición. (c) El óxido nítrico, NO, es producto de la oxidación de materia orgánica en descomposición, y se forma al caer los rayos. (d) El CO es un posible producto de la descomposición de cierta materia vegetal.

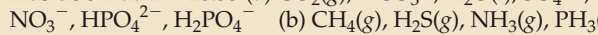
**18.21** (a)  $H_2SO_4(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$  (b) El  $CaSO_4(s)$  sería mucho menos reactivo ante una disolución ácida, pues se requeriría una disolución fuertemente ácida para desplazar el equilibrio a la derecha.



**18.23** (a) ultravioleta (b) 357 kJ/mol (c) La energía media del enlace C—H según la tabla 8.4 es de 413 kJ/mol. La energía del enlace C—H del  $CH_2O$ , 357 kJ/mol, es menor que la energía "media" del enlace C—H. **18.25** Las energías que entran y las que salen pertenecen a diferentes regiones del espectro electromagnético. El  $CO_2$  es transparente a la radiación visible que entra, pero absorbe la radiación infrarroja que sale.

**18.27**  $Na^+$  0.093 M **18.29**  $4.8 \times 10^6$  g de CaO **18.31** La presión mínima que se necesita para iniciar la ósmosis inversa es de más de 5.1 atm. **18.33** (a)  $CO_2(g)$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2O(l)$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  (b)  $CH_4(g)$ ,  $H_2S(g)$ ,  $NH_3(g)$ ,  $PH_3(g)$

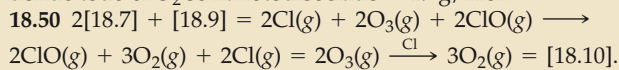
**18.35** 2.5 g de  $O_2$



**18.39** 0.35 mol de  $Ca(OH)_2$ , 0.15 mol de  $Na_2CO_3$  **18.41** El  $Al_2(SO_4)_3$  reacciona con el  $OH^-$  para formar  $Al(OH)_3(s)$ , un precipitado gelatinoso que ocluye partículas finas y bacterias presentes en el agua. El  $Al(OH)_3(s)$  se sedimenta lentamente, arrastrando consigo las partículas indeseables de materia.

**18.43** La producción de cualquier forma de energía requiere un

combustible y genera productos residuales. Un dispositivo o proceso energéticamente más eficiente consume menos energía; por tanto, necesita menos combustible y genera menos productos residuales. **18.45** Cuando se utiliza carbonato de dimetilo en vez de fosgeno como fuente de carbonilo se condensa metanol,  $CH_3OH$ , en vez de HCl. El metanol es mucho menos tóxico que el HCl, y es potencialmente un producto secundario útil, no un producto residual. **18.48** Masa molar media en la superficie = 27 g/mol. Masa molar media a la altitud donde todo el  $O_2$  se ha fotodisociado = 19 g/mol.



**18.53** La formación de  $NO(g)$  es endotérmica; por tanto, la  $K_{eq}$  aumenta con la temperatura. La oxidación de  $NO(g)$  a  $NO_2(g)$  es exotérmica; por tanto, el valor de la  $K_{eq}$  disminuye al aumentar la temperatura. **18.56** (a) La solubilidad del  $CO_2(g)$  en el océano disminuiría si la temperatura del océano aumentase.

(b) Si la solubilidad del  $CO_2(g)$  en el océano disminuyese debido al calentamiento global, se liberaría más  $CO_2(g)$  en la atmósfera, y esto perpetuaría un ciclo de temperatura creciente y desprendimiento concomitante de  $CO_2(g)$  del océano. **18.59**

(a) El  $CO_3^{2-}$  se hidroliza en disolución acuosa y produce  $OH^-$ . Si el  $OH^-(ac)$  es suficiente para exceder la  $K_{ps}$  del  $Mg(OH)_2$ , el sólido precipita. (b)  $Q = 3.5 \times 10^{-8}$ ;  $Q > K_{ps}$ ; por tanto, precipita  $Mg(OH)_2$

**18.63** (a)  $P_{NO_2} = 1.6 \times 10^{-5}$  torr (b)  $2 \times 10^{19}$  moléculas de  $NO_2$  **18.66** (a)  $\lambda = 258$  nm (b)  $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2O_2(g)$ . Puesto que se consume y luego se produce de nuevo, el  $OH(g)$  es el catalizador de la reacción global, otra vía para la destrucción del ozono. **18.70**  $P_{NO} = 0.08$  atm; concentración de  $NO = 8 \times 10^4$

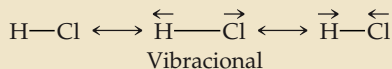
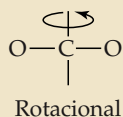
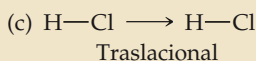
ppm **18.73** (a)  $1.1 \times 10^{-5}$  M (b) resolviendo la fórmula cuadrática:  $[H^+] = 2.0 \times 10^{-6}$  M, pH = 5.71

## Capítulo 19

**19.1** Espontáneos: b, c, d; no espontáneos: a, e **19.3** (a) El  $NH_4NO_3(s)$  se disuelve en agua, como en una compresa fría química. El naftaleno (bolas de naftalina) sublima a temperatura ambiente. (b) La fusión de un sólido es espontánea arriba de su punto de fusión, pero no lo es abajo de esa temperatura.

**19.5** (a) endotérmico (b) a 100°C o más (c) abajo de 100°C (d) a 100°C **19.7** (a) En un proceso reversible, los cambios directo e inverso siguen el mismo camino. En un conjunto específico de condiciones, hay una sola vía reversible. Se puede realizar trabajo sólo a expensas de un proceso reversible. (b) El entorno no sufre un cambio neto. (c) La vaporización de agua a vapor de agua es reversible si se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del agua que corresponde a una presión externa (atmosférica) específica. **19.9** No.  $\Delta E$  es una función de estado.  $\Delta E = q + w$ ;  $q$  y  $w$  no son funciones de estado. Su valor depende del camino, pero no su suma,  $\Delta E$ . **19.11** Sabemos que la fusión es un proceso que incrementa la energía del sistema no obstante que la temperatura no cambia. El  $\Delta E$  del proceso no es cero. **19.13** (a) Sí (b)  $w = -P_{ext}\Delta V$ . Puesto que el gas se expande en un vacío,  $P_{ext} = 0$  y  $w = 0$ . (c) La fuerza motriz de esta expansión es el aumento del desorden del sistema. **19.15** (a) 16 arreglos en total (b) un solo arreglo (c) El gas adoptará espontáneamente el estado de máximo desorden, que es el estado con el mayor número de arreglos posibles de las moléculas. **19.17** (a)  $\Delta S$  es positivo. (b) No.  $\Delta S$  no es una función de estado; por tanto, es independiente del camino. **19.19** (a)  $\Delta S$  es positivo. (b)  $\Delta S$  es positivo en el ejercicio **19.2** (a) y (c). **19.21**  $S$  aumenta en (a), (b) y (c);  $S$  disminuye

en (d). **19.23** (a)  $\Delta S$  aumenta (b) 213 J/K **19.25** (a) En un proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta; en un proceso reversible, la entropía del universo no cambia. (b) En un proceso reversible, si la entropía del sistema aumenta, la entropía del entorno debe disminuir en la misma cantidad. (c) En un proceso espontáneo, la entropía del universo debe aumentar; por tanto, la entropía del entorno debe disminuir en menos de 42 J/K. **19.27** (a) La entropía de una sustancia cristalina pura en el cero absoluto es cero. (b) En el movimiento de *traslación* la molécula entera se desplaza en una sola dirección; en el movimiento de *rotación*, la molécula gira sobre un eje fijo. En el movimiento de *vibración*, los enlaces de una molécula se alargan y se doblan, pero la posición promedio de los átomos no cambia.



**19.29** (a) Ar(g) (b) He(g) a 1.5 atm (c) 1 mol de Ne(g) en 15.0 L (d) CO<sub>2</sub>(g) **19.31** (a)  $\Delta S < 0$  (b)  $\Delta S > 0$  (c)  $\Delta S < 0$  (d)  $\Delta S > 0$  **19.33** (a) Sc(s): 34.6 J/mol-K; Sc(g): 174.7 J/mol-K. En general, la fase gaseosa de una sustancia tiene una  $S^\circ$  mayor que la fase sólida debido a que el volumen es más grande y a la libertad de movimiento de las moléculas. (b) NH<sub>3</sub>(g): 192.5 J/mol-K; NH<sub>3</sub>(ac): 111.3 J/mol-K. Las moléculas en fase gaseosa tienen más libertad de movimiento que las moléculas en disolución. (c) 1 mol de P<sub>4</sub>(g): 280 J/K; 2 mol de P<sub>2</sub>(g): 2(218.1) = 436.2 J/K. Más partículas tienen un número mayor de arreglos. (d) C (diamante): 2.43 J/mol-K; C (grafito): 5.69 J/mol-K. La entropía interna del grafito es mayor porque hay libertad de traslación entre las láminas planas de átomos de C; en cambio, hay poca libertad dentro de la red cristalina covalente del diamante. **19.35** El valor de  $S^\circ$  de cada uno de los hidrocarburos es CH<sub>4</sub>(g): 186.3 J/mol-K; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g): 229.5 J/mol-K; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(g): 269.9 J/mol-K; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>(g): 310.0 J/mol-K. A medida que el número de átomos de C aumenta, la mayor complejidad estructural da origen a más grados de libertad de movimiento, y la  $S^\circ$  del hidrocarburo aumenta. **19.37** (a)  $\Delta S^\circ = -120.5$  J/K.  $\Delta S^\circ$  es negativo porque hay menos moles de gas en los productos. (b)  $\Delta S^\circ = +176.6$  J/K.  $\Delta S^\circ$  es positivo porque hay más moles de gas en los productos. (c)  $\Delta S^\circ = +152.39$  J/K.  $\Delta S^\circ$  es positivo porque en los productos hay más partículas en total y más moles de gas. (d)  $\Delta S^\circ = +92.3$  J/K.  $\Delta S^\circ$  es positivo porque hay más moles de gas en los productos. **19.39** (a)  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  (b) Si  $\Delta G$  es positivo, el proceso no es espontáneo, pero el proceso inverso sí lo es. (c) No hay relación entre  $\Delta G$  y la velocidad de reacción. **19.41** (a) Exotérmica (b)  $\Delta S^\circ$  es negativo; la reacción origina una disminución del desorden. (c)  $\Delta G^\circ = -9.9$  kJ (d) Si todos los reactivos y productos están presentes en su estado estándar, la reacción es espontánea a esta temperatura. **19.43** (a)  $\Delta H^\circ = -537.22$  kJ,  $\Delta S^\circ = 13.7$  J/K,  $\Delta G^\circ = -541.40$  kJ,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -541.31$  kJ

(b)  $\Delta H^\circ = -106.7$  kJ,  $\Delta S^\circ = -142.2$  J/K,  $\Delta G^\circ = -64.0$  kJ,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -64.3$  kJ (c)  $\Delta H^\circ = -508.3$  kJ,  $\Delta S^\circ = -178$  J/K,  $\Delta G^\circ = -465.8$  kJ,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -455.1$  kJ. La discrepancia de los valores de  $\Delta G^\circ$  se debe a las incertidumbres experimentales de los datos termodinámicos tabulados. (d)  $\Delta H^\circ = -165.9$  kJ,  $\Delta S^\circ = 1.4$  J/K,  $\Delta G^\circ = 166.2$  kJ,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -166.3$  kJ **19.45** (a)  $\Delta G^\circ = -140.0$  kJ, espontánea (b)  $\Delta G^\circ = +104.70$  kJ, no espontánea (c)  $\Delta G^\circ = +146$  kJ, no espontánea (d)  $\Delta G^\circ = -156.7$  kJ, espontánea **19.47** (a) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(l) + 12O<sub>2</sub>(g)  $\longrightarrow$  6CO<sub>2</sub>(g) + 12H<sub>2</sub>O(l) (b) Puesto que  $\Delta S^\circ$  es negativo,  $\Delta G^\circ$  es menos negativo que  $\Delta H^\circ$ . **19.49** (a) La reacción directa es espontánea a bajas temperaturas, pero se hace no espontánea a temperaturas más altas. (b) La reacción no es espontánea en el sentido directo a cualquier temperatura. (c) La reacción directa no es espontánea a temperaturas bajas, pero se hace espontánea a temperaturas más altas. (d) La reacción se hace espontánea en el sentido directo a temperaturas muy altas. **19.51**  $\Delta S > +76.7$  J/K **19.53** (a)  $T = 330$  K (b) espontánea **19.55** (a)  $\Delta H^\circ = 155.7$  kJ,  $\Delta S^\circ = 171.4$  J/K. Puesto que  $\Delta S^\circ$  es positivo,  $\Delta G^\circ$  se hace más negativo al aumentar la temperatura. (b)  $\Delta G^\circ = 19$  kJ. La reacción no es espontánea en condiciones estándar a 800 K. (c)  $\Delta G^\circ = -15.7$  kJ. La reacción es espontánea en condiciones estándar a 1000 K. **19.57** (a)  $T_b = 79^\circ\text{C}$  (b) Según el *Handbook of Chemistry and Physics*, 74a. edición,  $T_b = 80.1^\circ\text{C}$ . Los valores son notablemente parecidos; la pequeña diferencia se debe a la desviación con respecto al comportamiento ideal del C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(g) y a la incertidumbre experimental de la medición del punto de ebullición y de los datos termodinámicos. **19.59** (a) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g) +  $\frac{5}{2}$ O<sub>2</sub>(g)  $\longrightarrow$  2CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>O(l) (b) -1299.5 kJ de calor producido/mol de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> quemado (c)  $w_{\text{máx}} = -1235.1$  kJ/mol de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> **19.61** (a)  $\Delta G$  se hace más negativo. (b)  $\Delta G$  se hace más positivo. (c)  $\Delta G$  se hace más positivo. **19.63** (a)  $\Delta G^\circ = -5.40$  kJ (b)  $\Delta G = 0.30$  kJ **19.65** (a)  $\Delta G^\circ = -16.77$  kJ,  $K_p = 870$  (b)  $\Delta G^\circ = 8.0$  kJ,  $K_p = 0.04$  (c)  $\Delta G^\circ = -497.9$  kJ,  $K_p = 2 \times 10^{87}$  **19.67**  $\Delta H^\circ = 269.3$  kJ,  $\Delta S^\circ = 0.1719$  kJ/K (a)  $P_{\text{CO}_2} = 6.0 \times 10^{-39}$  atm (b)  $P_{\text{CO}_2} = 1.6 \times 10^{-4}$  atm **19.69** (a) HNO<sub>2</sub>(ac)  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup>(ac) + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(ac) (b)  $\Delta G^\circ = 19.1$  kJ (c)  $G = 0$  en el equilibrio (d)  $\Delta G = -2.72$  kJ **19.73** (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)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  **19.77** El propileno tiene una  $S^\circ$  más grande a 25°C. El propileno presenta rotación libre en torno al enlace sencillo C—C; esta mayor libertad de movimiento se refleja en una entropía absoluta más grande. **19.81** (a)  $\Delta G^\circ = -33.32$  kJ,  $\Delta G = -47.98$  kJ (b)  $\Delta G^\circ = -1336.8$  kJ,  $\Delta G = -1324.2$  kJ (c)  $\Delta G^\circ = -159.4$  kJ,  $\Delta G = -152.1$  kJ **19.83** (a)  $K_{\text{eq}} = 4 \times 10^{15}$  (b) Un aumento de temperatura reduce la fracción molar de CH<sub>3</sub>COOH en el equilibrio. Es preciso emplear temperaturas altas para aumentar la velocidad de la reacción. (c)  $K_{\text{eq}} = 1$  a 836 K o 563°C. **19.86**  $\Delta G^\circ = -2878.8$  kJ, 94.4 mol de ATP/mol de glucosa **19.89** (a)  $q_{\text{rev}} = nRT \ln(V_2/V_1)$  (b)  $\Delta S = 8.4$  J/K (c) Cuando un gas se expande, las partículas disponen de más arreglos posibles y la entropía aumenta. El signo positivo de  $\Delta S$  en el inciso (b) concuerda con esta predicción. (d)  $\Delta S = -1.5 \times 10^2$  J/K **19.93** (a) La polimerización del etileno reduce el número de partículas del sistema; por tanto, es de esperar que  $\Delta S_{\text{pol}}$  sea negativo. (b) Si la reacción es espontánea y la entropía del sistema disminuye, la entalpía de polimerización debe ser exotérmica.

(c)  $\Delta H_{\text{pol}} = 1.36 \times 10^{-19} \text{ J/monómero de } \text{C}_2\text{H}_4$  (d) En términos de estructura, un polímero de condensación impone más orden en el o los monómeros que un polímero de adición. Sin embargo, la polimerización por condensación no da lugar a una reducción del número de partículas del sistema; por tanto,  $\Delta S_{\text{pol}}$  es menos negativo que en una polimerización por adición.

**19.96** (a)  $\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{S}}$  El orden del enlace C—S es de aproximadamente 2. (b) 2 dominios  $e^-$  en torno al C, geometría lineal de dominios  $e^-$ , estructura molecular lineal (c)  $\text{CS}_2(l) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{SO}_2(g)$  (d)  $\Delta H^\circ = -1077 \text{ kJ}$ ;  $\Delta G^\circ = -1060.5 \text{ kJ}$ . La reacción es exotérmica ( $-\Delta H^\circ$ ) y espontánea ( $-\Delta G^\circ$ ) a 298 K. (e)  $\Delta S_{\text{vap}} = 86.6 \text{ kJ/K}$ . El  $\Delta S_{\text{vap}}$  siempre es positivo porque la fase gaseosa ocupa un volumen más grande y tiene más libertad de movimiento y más entropía absoluta que el líquido. (f)  $T_b = 320 \text{ K} = 47^\circ\text{C}$ . El  $\text{CS}_2$  es líquido a 298 K y 1 atm. **19.99** (a)  $K_{\text{eq}} = 8 \times 10^{15}$  (b) El proceso es factible en principio. Sin embargo, el uso de  $\text{H}_2\text{S}(g)$  representa un grave riesgo de seguridad. (c)  $P_{\text{SO}_2} = 5 \times 10^{-7} \text{ atm}$  (d) El proceso será menos eficaz a temperaturas elevadas.

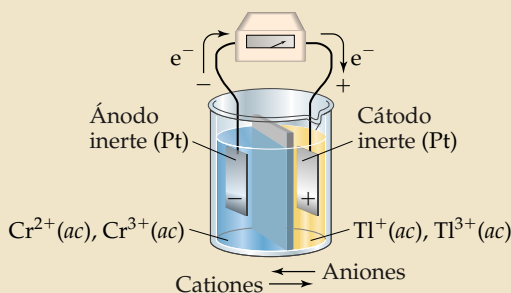
### Capítulo 20

**20.1** (a) La oxidación es la pérdida de electrones. (b) Los electrones aparecen del lado de los productos (lado derecho). (c) El oxidante es el reactivo que se reduce. **20.3** (a) I: +5 a 0; C: +2 a +4 (b) Hg: +2 a 0; N: -2 a 0 (c) N: +5 a +2; S: -2 a 0 (d) Cl: +4 a +3; O: -1 a 0 **20.5** (a)  $\text{TiCl}_4(g) + 2\text{Mg}(l) \longrightarrow \text{Ti}(s) + 2\text{MgCl}_2(l)$  (b)  $\text{Mg}(l)$  es el reductor;  $\text{TiCl}_4(g)$  es el oxidante. **20.7** (a)  $\text{Sn}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(ac) + 2e^-$ , oxidación (b)  $\text{TiO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ti}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ , reducción (c)  $\text{ClO}_3^-(ac) + 6\text{H}^+(ac) + 6e^- \longrightarrow \text{Cl}^-(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$ , reducción (d)  $4\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^-$ , oxidación (e)  $\text{SO}_3^{2-}(ac) + 2\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^-$ , oxidación **20.9** (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + \text{I}^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + \text{IO}_3^-(ac) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ ; agente oxidante:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; agente reductor:  $\text{I}^-$  (b)  $4\text{MnO}_4^-(ac) + 5\text{CH}_3\text{OH}(ac) + 12\text{H}^+(ac) \longrightarrow 4\text{Mn}^{2+}(ac) + 5\text{HCO}_2\text{H}(ac) + 11\text{H}_2\text{O}(l)$ ; agente oxidante:  $\text{MnO}_4^-$ ; agente reductor:  $\text{CH}_3\text{OH}$  (c)  $\text{I}_2(s) + 5\text{OCl}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{IO}_3^-(ac) + 5\text{Cl}^-(ac) + 2\text{H}^+(ac)$ ; agente oxidante:  $\text{OCl}^-$ ; agente reductor:  $\text{I}_2$  (d)  $\text{As}_2\text{O}_3(s) + 2\text{NO}_3^-(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4(ac) + \text{N}_2\text{O}_3(ac)$ ; agente oxidante:  $\text{NO}_3^-$ ; agente reductor:  $\text{As}_2\text{O}_3$  (e)  $2\text{MnO}_4^-(ac) + \text{Br}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{MnO}_2(s) + \text{BrO}_3^-(ac) + 2\text{OH}^-(ac)$ ; agente oxidante:  $\text{MnO}_4^-$ ; agente reductor:  $\text{Br}^-$  (f)  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}(ac) + \text{ClO}^-(ac) \longrightarrow \text{PbO}_2(s) + \text{Cl}^-(ac) + 2\text{OH}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$ ; agente oxidante:  $\text{ClO}^-$ ; agente reductor:  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  **20.11** (a) La reacción  $\text{Cu}^{2+}(ac) + \text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}(ac)$  se lleva a cabo en las dos figuras. En la figura 20.3 los reactivos están en contacto, en tanto que en la figura 20.4 la media reacción de oxidación y la media reacción de reducción se llevan a cabo en compartimientos separados. En la figura 20.3 no se puede aislar ni utilizar el flujo de electrones; en la figura 20.4 se aísla la corriente eléctrica, y ésta fluye a través del potenciómetro. (b) Los cationes  $\text{Na}^+$  son atraídos hacia el compartimiento catódico para mantener el balance de cargas a medida que se eliminan los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . **20.13** (a)  $\text{Ag}^+(ac) + 1e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$ ;  $\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^-$  (b) El  $\text{Fe}(s)$  es el ánodo, la  $\text{Ag}(s)$  es el cátodo. (c) El  $\text{Fe}(s)$  es negativo; la  $\text{Ag}(s)$  es positiva. (d) Los electrones fluyen del negativo; de  $\text{Fe}(-)$  hacia el electrodo de  $\text{Ag}(+)$ . (e) Los cationes emigran hacia el cátodo de  $\text{Ag}(s)$ ; los aniones emigran hacia el ánodo de  $\text{Fe}(s)$ .

**20.15** (a) La fuerza electromotriz, fem, es la diferencia de energía potencial entre un electrón del ánodo y un electrón del cátodo de una celda voltaica. (b) Un volt es la diferencia de energía potencial que se requiere para impartir 1 J de energía a una carga de 1 coulomb. (c) El potencial de celda,  $E_{\text{cel}}$ , es la fem de una celda electroquímica. **20.17** (a)  $2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$  (b) Un electrodo estándar de hidrógeno, EEH, tiene componentes en condiciones estándar:  $\text{H}^+(ac)$  1 M y  $\text{H}_2(g)$  a 1 atm. (c) La laminilla de platino de un EEH sirve como portador inerte de electrones y superficie sólida de reacción. **20.19** (a) Un potencial estándar de reducción es el potencial relativo de una media reacción de reducción medido en condiciones estándar. (b)  $E^\circ_{\text{red}} = 0$  (c) La reducción de  $\text{Ag}^+(ac)$  a  $\text{Ag}(s)$  es mucho más favorable desde el punto de vista energético.

**20.21** (a)  $\text{Cr}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(ac) + e^-$ ;  
 $\text{Ti}^{3+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ti}^-(ac)$  (b)  $E^\circ_{\text{red}} = 0.78 \text{ V}$

(c)



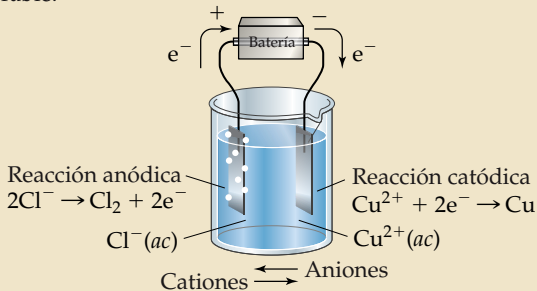
**20.23** (a)  $E^\circ = 0.823 \text{ V}$  (b)  $E^\circ = 1.89 \text{ V}$  (c)  $E^\circ = 1.211 \text{ V}$  (d)  $E^\circ = -1.21 \text{ V}$  **20.25** (a)  $3\text{Ag}^+(ac) + \text{Cr}(s) \longrightarrow 3\text{Ag}(s) + \text{Cr}^{3+}(ac)$ ,  $E^\circ = 1.54 \text{ V}$  (b) Dos de las combinaciones tienen valores de  $E^\circ$  prácticamente iguales:  $2\text{Ag}^+(ac) + \text{Cu}(s) \longrightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac)$ ,  $E^\circ = 0.462 \text{ V}$ ;  $3\text{Ni}^{2+}(ac) + 2\text{Cr}(s) \longrightarrow 3\text{Ni}(s) + 2\text{Cr}^{3+}(ac)$ ,  $E^\circ = 0.46 \text{ V}$  **20.27** (a)  $\text{MnO}_4^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ ,  $E^\circ_{\text{red}} = 1.51 \text{ V}$  (b) La media reacción del inciso (a) (c)  $\text{Sn}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(ac) + 2e^-$  (d)  $5\text{Sn}^{2+}(ac) + 2\text{MnO}_4^-(ac) + 16\text{H}^+(ac) \longrightarrow 5\text{Sn}^{4+}(ac) + 2\text{Mn}^{2+}(ac) + 8\text{H}_2\text{O}(l)$  (e)  $E^\circ = 1.36 \text{ V}$  **20.29** (a) Ánodo,  $\text{Sn}(s)$ ; cátodo,  $\text{Cu}(s)$ . (b) El electrodo de cobre gana masa conforme se deposita  $\text{Cu}$ , y el electrodo de estaño pierde masa a medida que el  $\text{Sn}$  se oxida. (c)  $\text{Cu}^{2+}(ac) + \text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{Sn}^{2+}(ac)$ . (d)  $E^\circ = 0.473 \text{ V}$ . **20.31** (a) Negativo (b) derecho **20.33** (a)  $\text{Cl}_2(g)$  (b)  $\text{Ni}^{2+}(ac)$  (c)  $\text{BrO}_3^-(ac)$  (d)  $\text{O}_3(g)$  **20.35** (a)  $\text{Cl}_2(ac)$ : oxidante fuerte (b)  $\text{MnO}_4^-(ac)$ , ácido: oxidante fuerte (c)  $\text{Ba}(s)$ : reductor fuerte (d)  $\text{Zn}(s)$ : reductor **20.37** (a)  $\text{Cu}^{2+}(ac) < \text{O}_2(g) < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) < \text{Cl}_2(g) < \text{H}_2\text{O}_2(ac)$  (b)  $\text{H}_2\text{O}_2(ac) < \text{I}^-(ac) < \text{Sn}^{2+}(ac) < \text{Zn}(s) < \text{Al}(s)$  **20.39**  $\text{Al}$  y  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  **20.41** (a) Cuanto más positiva es la fem de una reacción, tanto más espontánea es la reacción. (b) Las reacciones (a), (b) y (c) del ejercicio 20.23 son espontáneas. (c) 20.23(a)  $\Delta G^\circ = -103 \text{ kJ}$ ; 20.23(b)  $\Delta G^\circ = -365 \text{ kJ}$ ; 20.23(c)  $\Delta G^\circ = -96.5 \text{ kJ}$ ; 20.23(d)  $\Delta G^\circ = 730 \text{ kJ}$  **20.43** (a)  $2\text{Fe}^{2+}(ac) + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}(ac) + 4\text{H}^+(ac) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(ac) + 2\text{H}_2\text{SO}_3(ac)$ ;  $2\text{Fe}^{2+}(ac) + \text{N}_2\text{O}(ac) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(ac) + \text{N}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$ ;  $\text{Fe}^{2+}(ac) + \text{VO}_2^+(ac) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(ac) + \text{VO}^{2+}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$  (b)  $E^\circ = -0.17 \text{ V}$ ,  $\Delta G^\circ = 33 \text{ kJ}$ ;  $E^\circ = -2.54 \text{ V}$ ,  $\Delta G^\circ = 4.90 \times 10^2 \text{ kJ}$ ;  $E^\circ = 0.23 \text{ V}$ ,  $\Delta G^\circ = -22 \text{ kJ}$  **20.45** (a) La ecuación de Nernst es aplicable cuando los componentes de una celda electroquímica están en condiciones no estándar. (b)  $Q = 1$  (c)  $Q$  disminuye y  $E$

aumenta **20.47** (a)  $E$  disminuye (b)  $E$  disminuye (c)  $E$  disminuye (d) ningún efecto **20.49** (a)  $E^\circ = 0.48\text{ V}$   
 (b)  $E = 0.53$  (c)  $E = 0.46\text{ V}$  **20.51** (a)  $E^\circ = 0.46\text{ V}$  (b)  $E = 0.42\text{ V}$  **20.53** (a) El compartimiento con  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2}\text{ M}$  es el ánodo. (b)  $E^\circ = 0$  (c)  $E = 0.0799\text{ V}$  (d) En el compartimiento anódico  $[\text{Zn}^{2+}]$  aumenta; en el compartimiento catódico  $[\text{Zn}^{2+}]$  disminuye **20.55**  $E^\circ = 0.763\text{ V}$ ,  $\text{pH} = 1.6$  **20.57** (a)  $E^\circ = 0.16\text{ V}$ ,  $K_{\text{eq}} = 2.54 \times 10^5 = 3 \times 10^5$  (b)  $E^\circ = 0.277\text{ V}$ ,  $K_{\text{eq}} = 2.3 \times 10^9$  (c)  $E^\circ = 0.44\text{ V}$ ,  $K_{\text{eq}} = 10^{74}$  **20.59** (a)  $K_{\text{eq}} = 9.8 \times 10^2$  (b)  $K_{\text{eq}} = 9.5 \times 10^5$  (c)  $K_{\text{eq}} = 9.3 \times 10^8$  **20.61** (a) Una batería es una fuente de energía electroquímica autosuficiente y portátil compuesta de una o más celdas voltaicas. (b) Una batería *primaria* no es recargable; en cambio, una batería *secundaria* se puede recargar. (c) No. Ninguna celda voltaica individual es capaz de producir  $7.5\text{ V}$ . Tres celdas voltaicas de  $2.5\text{ V}$  conectadas en serie producirían el voltaje deseado.

**20.63**  $441\text{ g}$  de  $\text{PbO}_2$  **20.65** (a) El ánodo (b)  $E^\circ = 3.50\text{ V}$   
 (c) La fem de la batería,  $3.5\text{ V}$ , es exactamente el potencial de celda calculado en el inciso (b). **20.67** (a) La fem de celda tendrá un valor más pequeño. (b) Las baterías de NiMH utilizan una aleación como  $\text{ZnNi}_2$  como material anódico. Esto elimina los problemas asociados con el uso y eliminación de Cd, un metal pesado tóxico.

**20.69** (a) ánodo:  $\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^-$ ;  
 cátodo:  $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$   
 (b)  $2\text{Fe}^{2+}(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l) + 3\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) + 6\text{H}^+(ac) + 2e^-$ ;  
 $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$  **20.71** (a) El  $\text{Zn}^{2+}$  tiene un potencial de reducción más negativo que el  $\text{Fe}^{2+}$ . Si se exponen Zn y Fe a  $\text{O}_2$ , el Zn se oxidará pero no el Fe; el Zn actúa como ánodo de sacrificio. (b) El Zn protege al Fe convirtiendo a éste en el cátodo del proceso electroquímico; esto se conoce como *protección catódica*. **20.73** (a) La *electrólisis* es un proceso electroquímico impulsado por una fuente externa de energía. (b) Por definición, las reacciones de electrólisis no son espontáneas. (c)  $2\text{Cl}^-(l) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2e^-$  **20.75** (a) Los productos son diferentes porque en una electrólisis acuosa el agua se reduce preferentemente con respecto al  $\text{Mg}^{2+}$ . (b)  $\text{MgCl}_2(l) \longrightarrow \text{Mg}(l) + \text{Cl}_2(g)$ ;  $2\text{Cl}^-(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + \text{H}_2(g) + \text{OH}^-(ac)$  (c) el  $\text{Mg}^{2+}$  se reduce,  $E^\circ = -3.73\text{ V}$ ; el  $\text{H}_2\text{O}$  se reduce,  $E^\circ = -2.19\text{ V}$  **20.77** El  $\text{Cl}^-$  se oxida preferentemente con respecto al agua porque la formación de  $\text{Cl}_2$  es cinéticamente favorable.



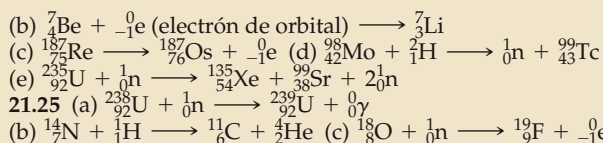
**20.79** (a)  $120\text{ g}$  de  $\text{Cr}(s)$  (b)  $2.51\text{ A}$  **20.81** (a)  $10.5\text{ L}$  de  $\text{Cl}_2(g)$   
 (b)  $0.940\text{ mol}$  de  $\text{NaOH}$  **20.83**  $w_{\text{máx}} = -110\text{ kJ}$   
**20.85** (a)  $4.0 \times 10^5\text{ g}$  de  $\text{Li}$  (b)  $0.24\text{ kWh/mol}$  de  $\text{Li}$  **20.87** -  
 (a)  $3\text{MnO}_4^{2-}(ac) + 4\text{H}^+(ac) \longrightarrow$   
 $2\text{MnO}_4^-(ac) + \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

(b)  $3\text{H}_2\text{SO}_3(ac) \longrightarrow \text{S}(s) + 2\text{HSO}_4^-(ac) + 2\text{H}^+(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$   
 (c)  $\text{Cl}_2(ac) + 2\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{Cl}^-(ac) + \text{ClO}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$   
**20.90** (a)  $2\text{Rh}^{3+}(ac) + 3\text{Cd}(s) \longrightarrow 2\text{Rh}(s) + 3\text{Cd}^{2+}(ac)$  (b) El  $\text{Cd}(s)$  es el ánodo y el  $\text{Rh}(s)$  es el cátodo. (c)  $E^\circ_{\text{red}} = 0.80\text{ V}$   
 (d)  $\Delta G^\circ = -695\text{ kJ}$  **20.93** (a)  $E^\circ = 1.08\text{ V}$  (b)  $[\text{Ni}^{2+}]$  aumenta al funcionar la celda. (c)  $[\text{Ag}^+] = 0.474 = 0.5\text{ M}$   
**20.95**  $E^\circ = 0.368\text{ V}$ ,  $K_{\text{eq}} = 1.6 \times 10^6$  **20.97** (a) En la descarga,  
 $\text{Cd}(s) + 2\text{Ni}(\text{OH})(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2(s) + 2\text{Ni}(\text{OH})_2(s)$ . En la carga, se lleva a cabo la reacción inversa.  
 (b)  $E^\circ = 1.25\text{ V}$  (c)  $1.25\text{ V}$  es el potencial de celda estándar,  $E^\circ$ . Las concentraciones de reactivos y productos dentro de la batería se ajustan de modo que la salida de la celda sea mayor que  $E^\circ$ . **20.100** El agua (humedad) proporciona un medio de transporte de iones que completa la celda voltaica y facilita la corrosión. Ésta ocurre con más facilidad en disolución ácida porque el  $\text{O}_2$  tiene un potencial de reducción más positivo en presencia de  $\text{H}^+(ac)$ . El  $\text{SO}_2$  y sus productos de oxidación se disuelven en agua y forman disoluciones ácidas, lo cual favorece la corrosión. Las reacciones anódica y catódica de la corrosión de Ni son  $\text{Ni}(s) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^-$ ,  $E^\circ_{\text{red}} = -0.28\text{ V}$ ;  $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$

**20.103** El indio está en el estado de oxidación +2 en el halogenuro fundido.  
**20.107** El signo de  $E$  es negativo; por tanto, la reacción no es espontánea en este amortiguador. **20.110** (a)  $E^\circ = 0.028\text{ V}$  (b) ánodo:  $\text{Fe}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(ac) + e^-$ ; cátodo:  $\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$  (c)  $\Delta S^\circ = 148.5\text{ J}$ . Puesto que  $\Delta S^\circ$  es positivo,  $\Delta G^\circ$  se hace más negativo y  $E^\circ$  más positivo conforme se incrementa la temperatura. **20.113**  $K_{\text{ps}} = 1 \times 10^{-12}$   
**20.116**  $[\text{Sn}^{2+}] = 0.530\text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0.140\text{ M}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  no cambia.

## Capítulo 21

**21.1** (a) 25 protones, 30 neutrones (b) 80 protones, 121 neutrones (c) 19 protones, 20 neutrones **21.3** (a)  ${}^1_1\text{p}$  (b)  ${}^0_{-1}\text{e}$   
 (c)  ${}^0_{-1}\beta$  **21.5** (a)  ${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e}$   
 (b)  ${}^{195}_{79}\text{Au} + {}^0_{-1}\text{e}$  (electrón de orbital)  $\longrightarrow {}^{195}_{78}\text{Pt}$   
 (c)  ${}^{38}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar} + {}^0_{+1}\text{e}$  (d)  ${}^{242}_{94}\text{Pu} \longrightarrow {}^{238}_{92}\text{U} + {}^4_2\text{He}$   
**21.7** (a)  ${}^{211}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{211}_{81}\text{Bi} + {}^0_{-1}\beta$  (b)  ${}^{50}_{25}\text{Mn} \longrightarrow {}^{50}_{24}\text{Cr} + {}^0_{+1}\text{e}$   
 (c)  ${}^{179}_{74}\text{W} + {}^0_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{179}_{73}\text{Ta}$  (d)  ${}^{230}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{226}_{88}\text{Ra} + {}^4_2\text{He}$   
**21.9** 7 emisiones alfa, 4 emisiones beta **21.11** (a) Emisión de positrones (si el número atómico es pequeño, la emisión de positrones es más común que la captura de electrones) (b) emisión beta (c) emisión beta (d) emisión beta **21.13** (a) No (razón de protones/neutrones pequeña, podría ser un emisor de positrones o sufrir captura de electrones de orbitales) (b) no (número atómico grande, emisor alfa) (c) no (razón de protones/neutrones grande, emisor beta) (d) no (razón de protones/neutrones pequeña, podría ser un emisor de positrones o sufrir captura de electrones de orbitales) **21.15** (a) Estable:  ${}^{39}_{19}\text{K}$ , 20 neutrones es un número mágico (b) estable:  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$ , 126 neutrones es un número mágico (c) estable:  ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ ; el  ${}^{24}_{10}\text{Ne}$  tiene una razón de neutrones a protones mucho más grande **21.17** (a)  ${}^4_2\text{He}$  (b)  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$  (e)  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$  **21.19** Radioactivos:  ${}^{14}_8\text{O}$ ,  ${}^{115}_{52}\text{Te}$ , razón de neutrones a protones pequeña;  ${}^{208}_{84}\text{Po}$ , número atómico  $\geq 84$  **21.21** Los protones y las partículas alfa tienen carga positiva y deben moverse con gran rapidez para vencer las fuerzas electrostáticas que los repelerían del núcleo objetivo. Los neutrones son eléctricamente neutros y no son repelidos por el núcleo. **21.23** (a)  ${}^{32}_{16}\text{S} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^1_1\text{p} + {}^{32}_{15}\text{P}$



**21.27** Los cambios de energía que se dan en las reacciones nucleares son demasiado pequeños como para permitirnos alterar las propiedades nucleares mediante procedimientos químicos. Los núcleos que se forman en una reacción nuclear seguirán emitiendo radiactividad independientemente de cualquier cambio químico al que se les someta.

**21.29** Quedan 24.0 g de tritio al cabo de 12.3 años; 3.0 mg después de 49.2 años

**21.31**  $k = 0.0307 \text{ yr}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 22.6 \text{ yr}$  **21.33**  $k = 0.0249 \text{ d}^{-1}$ ,  $t = 53.9 \text{ d}$  **21.35** (a) Se desintegran  $4.1 \times 10^{-12} \text{ g}$  de  ${}^{226}\text{Ra}$  en 1.0 min, se emiten  $1.1 \times 10^{10}$  partículas alfa (b) 4.9 mCi

**21.37**  $k = 1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}$ ;  $t = 2.20 \times 10^3 \text{ años}$  **21.39**  $k = 1.5 \times 10^{-10} \text{ año}^{-1}$ ; la roca original contenía 66.2 mg de  ${}^{238}\text{U}$  y tiene una antigüedad de  $1.8 \times 10^9$  años. **21.41**  $\Delta m = 4.378 \times 10^{-9} \text{ g}$  **21.43**  $\Delta E = 0.200287 \text{ uma}$ ; se requiere  $\Delta E = 2.98912 \times 10^{-11} \text{ J/núcleo}$  de  ${}^{23}\text{Na}$ ,  $1.80009 \times 10^{13} \text{ J/mol}$  de  ${}^{23}\text{Na}$

**21.45** (a) defecto de masa = 0.098940 uma, energía de enlace por nucleón =  $1.2305 \times 10^{-12} \text{ J}$

(b) defecto de masa = 0.340423 uma, energía de enlace por nucleón =  $1.37312 \times 10^{-12} \text{ J}$

(c) defecto de masa = 1.234249 uma, energía de enlace por nucleón =  $1.344536 \times 10^{-12} \text{ J}$

**21.47** (a)  $1.71 \times 10^5 \text{ kg/d}$  (b)  $2.1 \times 10^8 \text{ g}$   ${}^{235}\text{U}$  **21.49** (a)  ${}^{59}\text{Co}$ ; tiene la energía de enlace por nucleón más grande, y la energía de enlace da origen al defecto de masa. **21.51** El  ${}^{59}\text{Fe}$  se incorpora en el componente de la dieta y se alimenta a los conejos.

Se extraen muestras de sangre de los animales, se separan los glóbulos rojos y se mide la radiactividad de la muestra. Si el hierro de los compuestos de la dieta se ha incorporado en la hemoglobina de la sangre, la muestra de células sanguíneas deberá presentar emisión beta. Se pueden tomar muestras a diversos intervalos para determinar la incorporación de hierro, la rapidez de pérdida de hierro de la sangre, etcétera. **21.53** (a) Las barras de control regulan el flujo de neutrones de modo que haya los suficientes para sostener la reacción en cadena, pero no tantos como para que el núcleo del reactor se caliente. (b) Un moderador retarda los neutrones para que los núcleos que se fisionan los capturen con más facilidad. **21.55** (a)  ${}^1_0\text{n}$  (b)  ${}^{94}_{36}\text{Kr}$  **21.57** La temperatura extremadamente alta es necesaria para vencer las repulsiones electrostáticas de las cargas entre los núcleos, a fin de que éstos puedan juntarse y reaccionar. **21.59**  $\cdot\text{OH}$  es un radical libre; puede reaccionar con casi cualquier partícula (átomo, molécula, ion) para adquirir un electrón y convertirse en  $\text{OH}^-$ . Esto suele iniciar una destructiva cadena de reacciones, cada una de las cuales produce un radical libre diferente. El ion hidróxido,  $\text{OH}^-$ , por otra parte, es atraído hacia los cationes o hacia el extremo positivo de una molécula polar. Las reacciones ácido-base del  $\text{OH}^-$  son normalmente mucho menos perjudiciales para el organismo que la cadena de reacciones redox que inicia el radical  $\cdot\text{OH}$ .

**21.61** (a)  $3.2 \times 10^8 \text{ des/s}$ ,  $3.2 \times 10^8 \text{ Bq}$  (b)  $1.5 \times 10^2 \text{ mrad}$ ,  $1.5 \times 10^{-3} \text{ Gy}$

(c)  $1.5 \times 10^3 \text{ mrem}$ ,  $1.5 \times 10^{-2} \text{ Sv}$  **21.63**  ${}^{210}_{82}\text{Pb}$  **21.65** Los radionúclidos de mayor masa tienen las razones de neutrones a protones más grandes; por tanto, se desintegrarán por un proceso que aumente la razón de neutrones/protones: emisión de positrones o captura de electrones de orbitales. **21.68**  $1.3 \times 10^6 \text{ partículas alfa/s}$ ;  $3.5 \times 10^{-5} \text{ Ci}$  **21.70**  $3.7 \times 10^4 \text{ desintegraciones/s}$ ;  $4.8 \times 10^{13} \text{ núcleos}$  de  ${}^{90}\text{Sr}$  o  $7.2 \times 10^{-9} \text{ g}$  de  ${}^{90}\text{Sr}$

**21.73** Si el yoduro no disminuye por incorporación a las plantas, la actividad calculada al cabo de 32 días es de 11.1 cuentas/min. La actividad que se observa, 12.2 cuentas, es de hecho mayor;

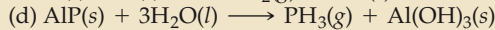
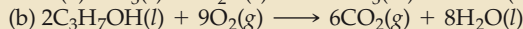
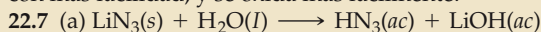
cabe suponer que las plantas no absorbieron yoduro. **21.75**  ${}^7\text{Be}$ :  $8.612 \times 10^{-13} \text{ J/nucleón}$ ;  ${}^9\text{Be}$ :  $1.035 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$ ;  ${}^{10}\text{Be}$ :  $1.042 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$ . Las energías de enlace/nucleón del  ${}^9\text{Be}$  y del  ${}^{10}\text{Be}$  son muy semejantes; la del  ${}^{10}\text{Be}$  es ligeramente mayor. **21.77**  $2 \times 10^5 \text{ g}$  de U/año

**21.79**  $7.55 \times 10^{19}$  núcleos de  ${}^{36}\text{Cl}$ ,  $k = 7.3 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.5 \times 10^6 \text{ des/s}$  **21.81** (a)  $1.4 \times 10^{17}$  partículas alfa

(b)  $P_{\text{He}} = 0.28 \text{ torr}$

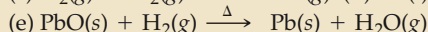
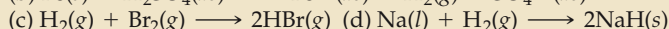
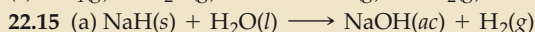
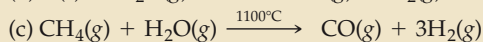
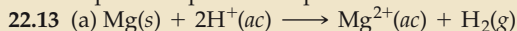
## Capítulo 22

**22.1** Metales: (b) Sr, (c) Ce, (e) Rh; no metales: (d) Se, (f) Kr; metaloide: (a) Sb **22.3** (a) Cl (b) K (c) K en fase gaseosa (menor energía de disociación), Li en disolución acuosa (valor más positivo de  $E^\circ$ ) (d) Ne; es difícil comparar el Ne y el Ar porque no forman compuestos, y sus radios no se miden del mismo modo que los de otros elementos. **22.5** (a) El N es un átomo central demasiado pequeño para alojar cinco átomos de flúor, y no tiene orbitales  $d$  disponibles, los cuales podrían ayudar a dar cabida a más de ocho electrones. (b) El Si no forma fácilmente enlaces  $\pi$ , que son necesarios para satisfacer la regla del octeto en los dos átomos de la molécula. (c) El As es menos electronegativo que el N; es decir, cede electrones a un receptor con más facilidad, y se oxida más fácilmente.



**22.9** (a)  ${}^1_1\text{H}$ , protio;  ${}^2_1\text{H}$ , deuterio;  ${}^3_1\text{H}$ , tritio

(b) en orden de abundancia natural decreciente: protio > deuterio > tritio **22.11** Al igual que los otros elementos del grupo 1A, el hidrógeno tiene un electrón de valencia. Al igual que los otros elementos del grupo 7A, el hidrógeno necesita un solo electrón para completar su capa de valencia.



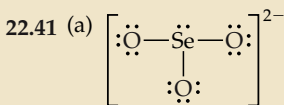
**22.17** (a) molecular (b) iónico (c) metálico **22.19** La energía de disociación del xenón es menor que la del argón; debido a que los electrones de valencia no son atraídos con tanta intensidad hacia el núcleo, es más fácil promoverlos a un estado en el que el átomo puede formar enlaces con el flúor. Además, el Xe es más grande y puede alojar con más facilidad un octeto expandido de electrones. **22.21** (a)  $\text{BrO}_3^-$ , +5 (b) HI, -1 (c)  $\text{BrF}_3$ , Br, +3; F, -1 (d) NaOCl, +1 (e)  $\text{HClO}_4$ , +7 (f)  $\text{XeF}_4$ , +4 **22.23** (a) clorato de potasio (b) yodato de calcio (c) cloruro de aluminio (d) ácido bromico (e) ácido paraperyódico (f) tetrafluoruro de xenón **22.25** (a) Las fuerzas de atracción intermoleculares de van der Waals aumentan con el número de electrones presentes en los átomos. (b) El  $\text{F}_2$  reacciona con el agua.

$\text{F}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{HF}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Es decir, el flúor es un agente oxidante demasiado fuerte para existir en el agua.

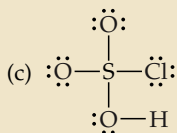
(c) El HF forma una extensa red de puentes de hidrógeno.

(d) El poder oxidante guarda relación con la electronegatividad. La electronegatividad y el poder oxidante disminuyen en el orden que se indica.

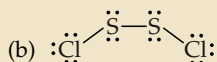
- 22.27 (a)  $\text{Br}_2(l) + 2\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{BrO}^-(ac) + \text{Br}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$   
 (b)  $\text{Cl}_2(g) + 3\text{I}^-(ac) \longrightarrow \text{I}_3^-(ac) + 2\text{Cl}^-(ac)$  22.29 (a) plana  
 cuadrada (b) piramidal trigonal (c) octaédrica en torno al átomo  
 central de yodo (d) lineal 22.31 (a) Como agente oxidante en  
 la fabricación de acero; para blanquear pulpa y papel; en  
 sopletes oxiacetilénicos; en medicina para facilitar la respira-  
 ción (b) síntesis de productos farmacéuticos, lubricantes y  
 otros compuestos orgánicos donde se rompen enlaces  $\text{C}=\text{C}$  ;  
 en el tratamiento de aguas  
 22.33 (a)  $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(ac) + 2\text{OH}^-(ac)$   
 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3(s) + 6\text{H}^+(ac) \longrightarrow 2\text{Al}^{3+}(ac) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$   
 (c)  $\text{Na}_2\text{O}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{Na}^+(ac) + 2\text{OH}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}_2(ac)$   
 (d)  $\text{N}_2\text{O}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{HNO}_2(ac)$   
 (e)  $2\text{KO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$   
 $2\text{K}^+(ac) + 2\text{OH}^-(ac) + \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_2(ac)$   
 (f)  $\text{NO}(g) + \text{O}_3(g) \longrightarrow \text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$  22.35 (a) Neutro  
 (b) ácido (c) básico (d) anfótero 22.37 (a)  $\text{SeO}_3$ , +6  
 (b)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , +2 (c)  $\text{SF}_4$ , +4 (d)  $\text{H}_2\text{S}$ , -2 (e)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , +4  
 22.39 (a)  $2\text{Fe}^{3+}(ac) + \text{H}_2\text{S}(ac) \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+}(ac) + \text{S}(s) + 2\text{H}^+(ac)$   
 (b)  $\text{Br}_2(l) + \text{H}_2\text{S}(ac) \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac) + \text{S}(s) + 2\text{H}^+(ac)$   
 (c)  $2\text{MnO}_4^-(ac) + 6\text{H}^+(ac) + 5\text{H}_2\text{S}(ac) \longrightarrow$   
 $2\text{Mn}^{2+}(ac) + 5\text{S}(s) + 8\text{H}_2\text{O}(l)$   
 (d)  $2\text{NO}_3^-(ac) + \text{H}_2\text{S}(ac) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow$   
 $2\text{NO}_2(ac) + \text{S}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$



Piramidal trigonal

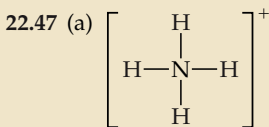


Tetraédrica  
(en torno al S)

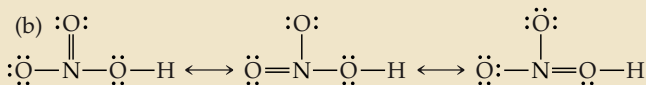


Angular (rotación libre  
en torno al enlace S—S)

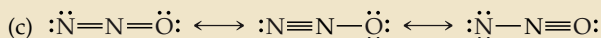
- 22.43  
 (a)  $\text{SO}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{HSO}_3^-(ac)$   
 (b)  $\text{ZnS}(s) + 2\text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{ZnCl}_2(ac) + \text{H}_2\text{S}(g)$   
 (c)  $8\text{SO}_3^{2-}(ac) + \text{S}_8(s) \longrightarrow 8\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(ac)$   
 (d)  $\text{SO}_3(ac) + \text{H}_2\text{SO}_4(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(l)$  22.45 (a)  $\text{NaNO}_2$ , +3  
 (b)  $\text{NH}_3$ , -3 (c)  $\text{N}_2\text{O}$ , +1 (d)  $\text{NaCN}$ , -3 (e)  $\text{HNO}_3$ , +5  
 (f)  $\text{NO}_2$ , +4



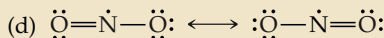
Tetraédrica



La geometría en torno al nitrógeno es plana trigonal, pero no  
 es forzoso que el átomo de hidrógeno se encuentre en este pla-  
 no. La tercera forma de resonancia hace una contribución mu-  
 cho menor a la estructura que las otras dos.



La molécula es lineal. También en este caso, la tercera forma de  
 resonancia contribuye menos a la estructura debido a las gran-  
 des cargas formales que implica.

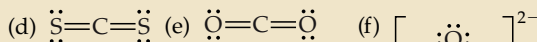
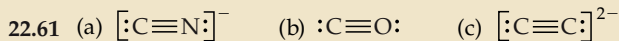


La molécula es (no lineal).

- 22.49 (a)  $\text{Mg}_3\text{N}_2(s) + 6\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{NH}_3(ac)$   
 (b)  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$   
 (c)  $\text{N}_2\text{O}_5(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{H}^+(ac) + 2\text{NO}_3^-(ac)$   
 (d)  $\text{NH}_3(ac) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{NH}_4^+(ac)$   
 (e)  $\text{N}_2\text{H}_4(l) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$   
 22.51 (a)  $2\text{NO}_3^-(ac) + 12\text{H}^+(ac) + 10\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$ ,  
 $E_{\text{red}}^\circ = +1.25\text{ V}$  (b)  $2\text{NH}_4^+(ac) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 8\text{H}^+(ac) + 6\text{e}^-$ ,  
 $E_{\text{red}}^\circ = 0.27\text{ V}$  22.53 (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , +5 (b)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , +3  
 (c)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , +3 (d)  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , +5 (e)  $\text{K}_3\text{P}$ , -3

22.55 (a) El átomo de fósforo es más grande que el de nitróge-  
 no, y el P tiene orbitales 3d energéticamente disponibles, los  
 cuales participan en la formación de enlaces; no así el nitróge-  
 no. (b) Sólo uno de los tres hidrógenos del  $\text{H}_3\text{PO}_2$  está unido a  
 oxígeno. Los otros dos están ligados directamente al fósforo y  
 no se ionizan con facilidad. (c) La  $\text{PH}_3$  es una base más débil  
 que el  $\text{H}_2\text{O}$ ; en consecuencia, todo intento por adicionar  $\text{H}^+$   
 a  $\text{PH}_3$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  da lugar a la protonación del  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 (d) Debido a los ángulos de enlace severamente tensionados de  
 las moléculas de  $\text{P}_4$ , el fósforo blanco es sumamente reactivo.

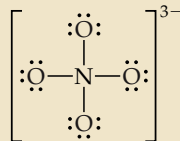
- 22.57 (a)  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) + 6\text{SiO}_2(s) + 10\text{C}(s) \longrightarrow$   
 $\text{P}_4(g) + 6\text{CaSiO}_3(l) + 10\text{CO}_2(g)$   
 (b)  $3\text{H}_2\text{O}(l) + \text{PCl}_3(l) \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(ac) + 3\text{H}^+(ac) + 3\text{Cl}^-(ac)$   
 (c)  $6\text{Cl}_2(g) + \text{P}_4(s) \longrightarrow 4\text{PCl}_3(l)$  22.59 (a)  $\text{HCN}$  (b)  $\text{SiC}$   
 (c)  $\text{CaCO}_3$  (d)  $\text{CaC}_2$



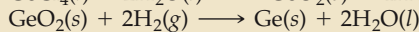
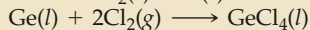
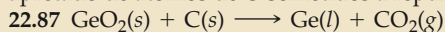
una de tres  
estructuras de  
resonancia  
equivalentes

- 22.63 (a)  $\text{ZnCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta} \text{ZnO}(s) + \text{CO}_2(g)$   
 (b)  $\text{BaC}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Ba}^{2+}(ac) + 2\text{OH}^-(ac) + \text{C}_2\text{H}_2(g)$   
 (c)  $\text{C}_2\text{H}_4(g) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$   
 (d)  $2\text{CH}_3\text{OH}(l) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(g)$   
 (e)  $\text{NaCN}(s) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Na}^+(ac) + \text{HCN}(g)$   
 22.65 (a)  $2\text{CH}_4(g) + 2\text{NH}_3(g) + 3\text{O}_2(g) \xrightarrow[cat]{800^\circ\text{C}} 2\text{HCN}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$   
 (b)  $\text{NaHCO}_3(s) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{Na}^+(ac)$   
 (c)  $2\text{BaCO}_3(s) + \text{O}_2(g) + 2\text{SO}_2(g) \longrightarrow 2\text{BaSO}_4(s) + 2\text{CO}_2(g)$   
 22.67 (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , +3 (b)  $\text{SiBr}_4$ , +4 (c)  $\text{PbCl}_2$ , +2 o  $\text{PbCl}_4$ , +4  
 (d)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , +3 (e)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , +3 +3 22.69 (a) Carbono  
 (b) plomo (c) silicio 22.71 (a)  $\text{SiO}_4^{4-}$  (b)  $\text{SiO}_3^{2-}$  (c)  $\text{SiO}_3^{2-}$   
 22.73 (a) El diborano tiene átomos de H puente que enlazan  
 los dos átomos de B. En la estructura del etano los átomos de C  
 están unidos directamente, sin átomos puente. (b) El  $\text{B}_2\text{H}_6$  es  
 una molécula deficiente en electrones. Los 6 pares de electrones  
 de valencia participan en la formación de enlaces sigma B—H;  
 por tanto, la única forma de satisfacer la regla del octeto en el B  
 es tener los átomos de H puente que se muestran en la figura  
 22.55. (c) El término *hidrúrico* indica que los átomos de H del

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> tienen más densidad electrónica que la habitual en un átomo de H unido de forma covalente. **22.76** (a) 88.2 g H<sub>2</sub> (b) 980 L **22.79** SiH<sub>4</sub>, CO, Mg **22.81** (a) SO<sub>3</sub> (b) Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) CO<sub>2</sub> (e) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **22.84** (a) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, +5; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, +5 (b) La estructura de Lewis del NO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sería



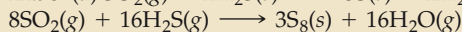
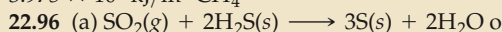
La carga formal del N es +1 y la de cada átomo de O es -1. Los cuatro átomos electronegativos de oxígeno atraen densidad electrónica y dejan al nitrógeno con deficiencia. Puesto que el N forma cuatro enlaces como máximo, no puede formar un enlace π con uno o más de los átomos de O para recuperar densidad electrónica, como sí lo hace el átomo de P en el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Asimismo, la corta distancia N—O daría lugar a un tetraedro apretado de átomos de O sometidos a repulsión estérica.



**22.91** P = 0.174 atm **22.93** (a) ΔH<sub>comb</sub> = -285.83 kJ/mol H<sub>2</sub>, -890.4 kJ/mol CH<sub>4</sub> (b) ΔH<sub>comb</sub> = -141.79 kJ/g H<sub>2</sub>,

-55.50 kJ/g CH<sub>4</sub> (c) ΔH<sub>comb</sub> = -1.276 × 10<sup>4</sup> kJ/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>,

3.975 × 10<sup>4</sup> kJ/m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>



(b) 2.0 × 10<sup>3</sup> mol = 5.01 × 10<sup>4</sup> L H<sub>2</sub>S(g)

(c) 9.5 × 10<sup>4</sup> g de S = 210 lb de S por ton de hulla quemada.

**22.98** D(H—O) = 463 kJ, D(H—S) = 367 kJ,

D(H—Se) = 316 kJ, D(H—Te) = 266 kJ. La energía del enlace

H—X disminuye de modo uniforme en la serie, probablemente debido al creciente tamaño del orbital de X con el que se debe trasladar el orbital 1s del hidrógeno. **22.101** 12 toneladas de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

CaO(l) + SiO<sub>2</sub>(l) → CaSiO<sub>3</sub>(l). (c) El coque es el combustible del alto horno y la fuente de CO, el principal agente reductor del horno. 2C(s) + O<sub>2</sub>(g) → 2CO(g);

4CO(g) + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s) → 4CO<sub>2</sub>(g) + 3Fe(l) (d) El agua sirve como fuente de hidrógeno y como un medio para regular la temperatura. C(s) + H<sub>2</sub>O(g) → CO(g) + H<sub>2</sub>(g), ΔH = +131 kJ

**23.13** (a) El proceso Bayer es necesario para separar los sólidos que contienen hierro de la bauxita antes de la electrorreducción.

(b) Por ser anfótero, el Al<sup>3+</sup> reacciona con un exceso de OH<sup>-</sup> para formar el ion complejo soluble Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, en tanto que los sólidos de Fe<sup>3+</sup> no reaccionan. Esto permite separar por filtración los sólidos indeseables que contienen hierro. **23.15** Para purificar el cobalto crudo por medios electroquímicos, use una celda electrolítica en la que el metal crudo sea el ánodo, una lámina delgada de cobalto puro, el cátodo, y el electrolito, una disolución acuosa de una sal de cobalto soluble, como CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. El agua no se reduce debido a efectos cinéticos. Reacción anódica: Co(s) → Co<sup>2+</sup>(ac) + 2e<sup>-</sup>; reacción catódica:



átomo está unido a muchos otros. Cuando se deforma la red metálica, muchos enlaces permanecen intactos. En el NaCl las fuerzas iónicas son intensas, y los iones están dispuestos en formaciones muy regulares. Las fuerzas iónicas tienden a romperse a lo largo de ciertos planos de ruptura en el sólido, y la sustancia no tolera mucha deformación sin agrietarse. **23.19** En el modelo de mar de electrones, los electrones se mueven por toda la red metálica, en tanto que los átomos de plata permanecen en posiciones más o menos fijas. Bajo la influencia de un potencial aplicado, los electrones se desplazan libremente por toda la estructura, y esto da origen a conductividad térmica y eléctrica.

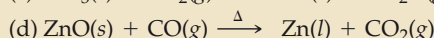
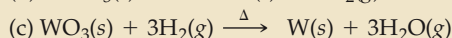
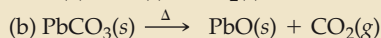
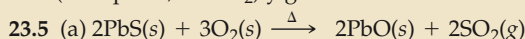
**23.21** La variación de la densidad indica distancias de enlace metal-metal más cortas al avanzar de izquierda a derecha en la serie. Al parecer el grado de enlazamiento metal-metal aumenta en la serie, y todos los electrones de valencia de estos elementos participan en la formación de enlaces metálicos. **23.23** De acuerdo con la teoría de bandas, un *aislador* tiene bandas de energía que están, o totalmente llenas, o totalmente vacías, con una gran diferencia de energía entre las bandas llenas y las vacías. Un *conductor* tiene bandas de energía parcialmente llenas. Un *semiconductor* tiene una banda de energía llena o parcialmente llena, separada por una pequeña diferencia de energía de una banda vacía o casi vacía. **23.25** El estaño blanco tiene más carácter metálico; tiene una conductividad mayor y una distancia Sn—Sn más larga (3.02 Å) que el estaño gris (2.81 Å). **23.27** Una *aleación* contiene átomos de más de un elemento y sus propiedades son las de un metal. En una *aleación en disolución* los componentes están dispersos al azar. En una *aleación heterogénea* los componentes no están dispersos de modo uniforme y se pueden distinguir por observación macroscópica. En un *compuesto intermetálico* los componentes han interactuado para formar una sustancia compuesta, como el Cu<sub>3</sub>As. **23.29** Átomos aislados: (b), (c) y (f); metal en masa: (a), (d) y (e) **23.31** La *contracción lantánida* es el nombre que se da a la disminución de tamaño atómico debida a la acumulación de carga nuclear efectiva a medida que avanza a lo largo de los lantánidos (elementos del 57 al 70) y más allá de ellos. La contracción lantánida influye en las propiedades relacionadas con el tamaño, como la energía de disociación, la afinidad electrónica y la densidad. **23.33**

(a) ScF<sub>3</sub> (b) CoF<sub>3</sub> (c) ZnF<sub>2</sub> **23.35** El cromo, [Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup>, tiene seis electrones de valencia, algunos de los cuales (o todos) pueden participar en la formación de enlaces, lo que da origen a varios estados de oxidación estables. El Al, [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, tiene sólo tres electrones de valencia, los cuales se pierden o se comparten al formar enlaces; esto produce exclusivamente el estado +3. **23.37** (a) Cr<sup>3+</sup>, [Ar]3d<sup>3</sup> (b) Au<sup>3+</sup>, [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>8</sup>

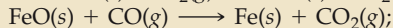
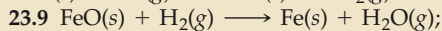
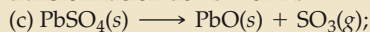
## Capítulo 23

**23.1** Hierro: hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Aluminio: bauxita, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. En las menas, el hierro está presente como ion +3 o como los iones 2+ y 3+, como en la magnetita. El aluminio siempre está presente en el estado de oxidación +3.

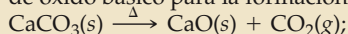
**23.3** Una mena consiste de un poco del material que nos interesa (calcopirita, CuFeS<sub>2</sub>) y gran cantidad de basura (ganga).



**23.7** (a) SO<sub>3</sub>(g) (b) CO(g) aporta un ambiente reductor para la transformación de Pb<sup>2+</sup> en Pb.



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) + 3CO(g) → 2Fe(s) + 3CO<sub>2</sub>(g) **23.11** (a) El aire sirve principalmente para oxidar el coque a CO; esta reacción exotérmica aporta además calor para el horno: 2C(s) + O<sub>2</sub>(g) → 2CO(g), ΔH = -221 kJ (b) La piedra caliza, CaCO<sub>3</sub>, es la fuente de óxido básico para la formación de escoria:



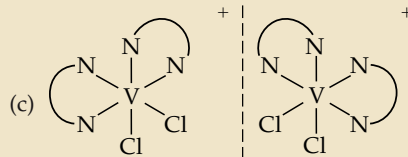
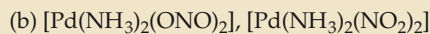
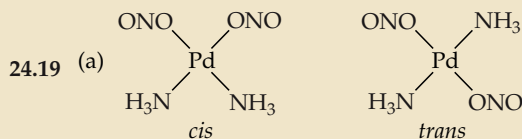


(c)  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $[\text{Kr}]4d^6$  (d)  $\text{Cu}^+$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10}$  (e)  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $[\text{Ar}]3d^3$   
 (f)  $\text{Ir}^+$ :  $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7$  **23.39**  $\text{Ti}^{2+}$  **23.41** El  $\text{Fe}^{2+}$  es un agente reductor que se oxida con facilidad a  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de  $\text{O}_2$  del aire. **23.43** (a)  $\text{Fe}(s) + 2\text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{FeCl}_2(ac) + \text{H}_2(g)$   
 (b)  $\text{Fe}(s) + 4\text{HNO}_3(g) \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3(ac) + \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$   
**23.45** Los electrones no apareados de un material paramagnético hacen que éste sea atraído débilmente hacia un campo magnético. Un material diamagnético, en el que todos los electrones están apareados, es repelido muy débilmente por un campo magnético. **23.47**  $\text{PbS}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Pb}(l) + \text{SO}_2(g)$ . El  $\text{SO}_2(g)$  es un producto de la tostación de menas de sulfuro. En un ambiente rico en oxígeno, el  $\text{SO}_2(g)$  se oxida a  $\text{SO}_3(g)$ , el cual se disuelve en  $\text{H}_2\text{O}(l)$  para formar ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4(ac)$ . Una fábrica de ácido sulfúrico cerca de las instalaciones donde se lleva a cabo la tostación representa un medio para eliminar el peligroso  $\text{SO}_2(g)$ , capaz de generar también una utilidad. **23.49**  $\text{CO}(g)$ ;  $\text{Pb}(s)$ ;  $\text{H}_2(g)$ ;  $\text{Fe}(s)$ ;  $\text{Zn}(s)$ ;  $\text{Au}(s)$   
**23.52** Debido a que tanto el selenio como el telurio son no metales, es de esperar que resulten difíciles de oxidar. Es probable que el Se y el Te se acumulen como elementos libres en los así llamados lodos anódicos, junto con los metales nobles que no se oxidan. **23.55** (a) Los compuestos intermetálicos tienen una estequiometría y propiedades definidas, en tanto que las aleaciones de sustitución tienen una gama de composiciones. Ambos son aleaciones homogéneas en *disolución*. (b) Una sustancia paramagnética tiene electrones no apareados y es atraída hacia un campo magnético. Una sustancia diamagnética tiene sólo electrones apareados y es débilmente repelida por un campo magnético. (c) Los aisladores tienen una banda de valencia llena, con una gran diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción. Los semiconductores tienen una banda de valencia llena pero una diferencia de bandas más pequeña, por lo que algunos electrones pueden pasar a la banda de conducción. (d) En la conducción metálica, los átomos permanecen estacionarios en tanto que unos pocos electrones de valencia actúan como portadores de carga. En la conducción electrolítica los iones móviles transportan carga por todo el líquido. **23.57**  $E^\circ$  se torna más negativa a medida que la estabilidad (valor de  $K_f$ ) del complejo aumenta. **23.60** En un sólido ferromagnético los espines de todos los electrones no apareados son paralelos. A medida que la temperatura del sólido aumenta, la mayor energía cinética de los átomos vence la fuerza que alinea los espines electrónicos. La sustancia se torna paramagnética; aún tiene electrones no apareados, pero sus espines ya no están alineados.  
**23.63** (a)  $2\text{NiS}(s) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NiO}(s) + 2\text{SO}_2(g)$   
 (b)  $2\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}(g)$ ;  
 $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ ;  
 $\text{NiO}(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{Ni}(s) + \text{CO}_2(g)$ ;  
 $\text{NiO}(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{Ni}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$   
 (c)  $\text{Ni}(s) + 2\text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{NiCl}_2(ac) + \text{H}_2(g)$   
 (d)  $\text{NiCl}_2(ac) + 2\text{NaOH}(ac) \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(s) + 2\text{NaCl}(ac)$   
 (e)  $\text{Ni}(\text{OH})_2(s) \longrightarrow \text{NiO}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$  **23.65**  $2.63 \times 10^6$  kg o  $2.63 \times 10^3$  toneladas **23.68**  $7.3 \times 10^2$  g de  $\text{Ni}^{2+}(ac)$   
**23.70** (a) En las condiciones del convertidor, el  $\text{H}^+$  necesario para la oxidación del Fe en aire no está presente. (b) Los productos de estas reacciones son  $\text{CO}(g)$ ,  $\text{SO}_2(g)$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5(l)$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{M}_x\text{O}_y(l)$ . El  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SO}_2$  escapan en forma de gases. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  reacciona con  $\text{CaO}(l)$  para formar  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(l)$ , que se extrae junto con la capa de escoria básica. El  $\text{SiO}_2$  y los óxidos metálicos se combinan para formar otros silicatos; todos ellos se extraen junto con la capa de escoria básica. **23.73** (a) El potencial estándar de reducción del  $\text{H}_2\text{O}(l)$  es mucho mayor que el del  $\text{Mg}^{2+}(ac)$  ( $-0.83$  V contra  $-2.37$  V). En *disolución* acuosa el  $\text{H}_2\text{O}(l)$  se reduciría preferentemente, y no se obtendría  $\text{Mg}(s)$ . (b)  $2.0 \times 10^3$  kg de Mg **23.76** (a)  $K_{eq} = 6 \times 10^{-9}$  (b) La constante de equilibrio es mucho menor que uno; el proceso no resulta práctico.

(c)  $K_{eq} = 2 \times 10^{11}$ . Dado que  $K_{eq} \gg 1$  en el proceso, éste es potencialmente útil. Sin embargo, la magnitud de  $K_{eq}$  nada dice acerca de la velocidad de reacción. Se requeriría calor, un catalizador, o ambos, para que fuese práctica.

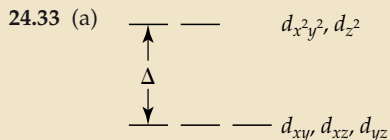
### Capítulo 24

**24.1** (a) Un *complejo metálico* consiste en un ion metálico central ligado a un cierto número de moléculas o iones que lo rodean. El número de enlaces que forma el ion metálico central es el *número de coordinación*. Las moléculas o iones que lo rodean son los *ligandos*. (b) Los iones metálicos, en virtud de su carga positiva y sus orbitales *d*, *s* y *p* vacíos, actúan como receptores de pares electrónicos, o ácidos de Lewis. Los ligandos, que tienen al menos un par de electrones no compartido, actúan como donadores de pares electrónicos, o bases de Lewis. **24.3** (a) +2 (b) 6 (c) precipitan 2 mol de  $\text{AgBr}(s)$  por mol de complejo. **24.5** (a) Número de coordinación = 4, número de oxidación = +2 (b) 5, +4 (c) 6, +3 (d) 5, +2 (e) 6, +3 (f) 4, +2 **24.7** (a)  $4\text{Cl}^-$  (b)  $4\text{Cl}^-$ ,  $\text{IO}_2^{2-}$  (c)  $4\text{N}$ ,  $2\text{Cl}^-$  (d) 5C (e) 6O (f) 4N **24.9** (a) Un ligando monodentado se une a un metal por medio de un átomo, y un ligando bidentado, por medio de dos átomos. (b) Tres ligandos bidentados llenan la esfera de coordinación de un complejo hexacoordinado. (c) Un ligando tridentado tiene al menos tres átomos con pares electrónicos no compartidos, con la orientación correcta para unirse simultáneamente a uno o más iones metálicos. **24.11** (a) La *orto*-ferantrolina, *o*-phen, es bidentada (b) el oxalato,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , es bidentado (c) el etilendiaminotetraacetato, EDTA, es hexadentado (d) la etilendiamina, en, es bidentada **24.13** (b) El aumento de entropía,  $+\Delta S$ , asociado con la sustitución de un ligando quelante por dos o más ligandos monodentados da origen generalmente al *efecto del quelato*. Las reacciones químicas con  $+\Delta S$  tienden a ser espontáneas, pues tienen valores negativos de  $\Delta G$  y valores positivos grandes de  $K_{eq}$ . **24.15** (a)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4$  (c)  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  (d)  $\text{K}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$  (e)  $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{HgI}_4]$  **24.17** (a) cloruro de tetraaminodiclororodio(III) (b) hexaclorotitanato(IV) de potasio (c) tetraclorooxomolibdeno(VI) (d) bromuro de tetraacu(oxalato)platino(IV)



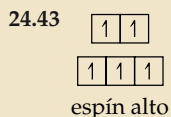
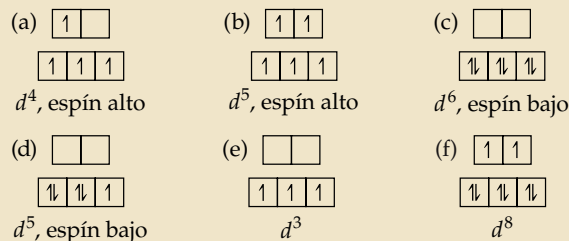
(d)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]\text{Br}$  **24.21** Sí. Un complejo tetraédrico de la forma  $\text{MA}_2\text{B}_2$  no puede tener isómeros estructurales ni estereoisómeros. El complejo debe ser plano cuadrado con isómeros geométricos *cis* y *trans*. **24.23** En el isómero *trans* el ángulo de enlace  $\text{Cl}-\text{Co}-\text{NH}_3$  es de  $180^\circ$ ; en el isómero *cis* este ángulo de enlace es de  $90^\circ$ . El isómero *cis* es quiral. **24.25** (a) un isómero (b) isómeros *trans* y *cis* con ángulos  $\text{Cl}-\text{Fe}-\text{Cl}$  de  $180^\circ$  y  $90^\circ$ , respectivamente. El isómero *cis* es ópticamente activo. **24.27** (a) La luz visible tiene longitudes de onda entre 400 y 700 nm. (b) Los colores *complementarios*

se encuentran opuestos unos a otros en una rueda cromática de pintor. (c) Un complejo metálico colorido absorbe luz visible de su color complementario. **24.29** De azul a azul-violeta **24.31** En su mayor parte, la atracción entre un ion metálico y un ligando es electrostática. Tanto si la interacción es ion-ion como ion-dipolo, el ligando es atraído intensamente al centro metálico y se puede representar como una carga negativa puntual.

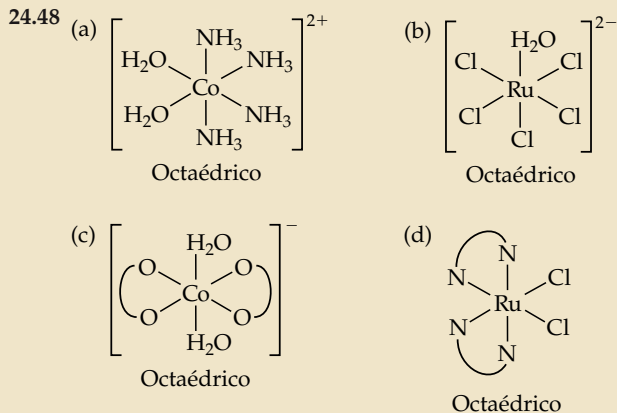


(b) La magnitud de  $\Delta$  y la energía de la transición  $d-d$  de un complejo  $d^1$  son iguales. (c) La serie espectroquímica es un ordenamiento de ligandos de acuerdo con su capacidad para aumentar la diferencia de energía  $\Delta$ . **24.35** Un color amarillo se debe a la absorción de luz de 400 a 430 nm, aproximadamente; un color azul, a la absorción cercana a 620 nm. La longitud de onda más corta corresponde a una transición electrónica de mayor energía y a un valor más grande de  $\Delta$ . El cianuro es un ligando de campo fuerte, y es de esperar que sus complejos tengan valores de  $\Delta$  más grandes que los complejos acuo. **24.37** (a)  $Ru^{3+}: d^5$  (b)  $Cu^{2+}: d^9$  (c)  $Co^{3+}: d^6$  (d)  $Mo^{5+}: d^1$  (e)  $Re^{3+}: d^4$

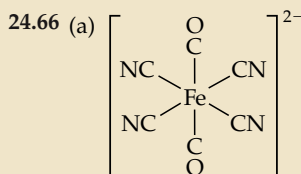
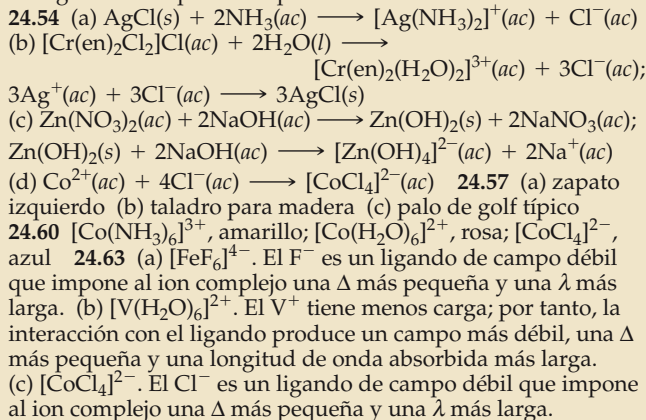
**24.39** (a)  $[Ar]4s^23d^5$ ,  $[Ar]3d^4$ , 2 electrones no apareados (b)  $[Kr]5s^14d^7$ ,  $[Kr]4d^5$ , 1 electrón no apareado (c)  $[Kr]5s^14d^8$ ,  $[Kr]4d^6$ , 0 electrones no apareados **24.41** Todos los complejos de este ejercicio son octaédricos hexacoordinados.



**24.45** (a)  $[Ni(en)_2Cl_2]$  (b)  $K_2[Ni(CN)_4]$  (c)  $[CoF_6]^{3-}$ , espín alto;  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , espín bajo (d) tiocianato,  $SCN^-$  o  $NCS^-$  (e)  $[Co(en)_2Cl_2]Cl$  (f)  $[Co(en)_3]Cl_3$



**24.51** (a) En un complejo plano cuadrado, si un par de ligandos es *trans*, los dos sitios de coordinación restantes también son *trans* uno con respecto al otro. El ligando bidentado etilendiamina es demasiado corto para ocupar sitios de coordinación *trans*; por consiguiente, no se conoce el isómero *trans* del  $[Pt(en)Cl_2]$  (b) El requisito estérico mínimo para un ligando bidentado *trans* es una cadena de mediana longitud entre los dos átomos coordinantes que ocuparán las posiciones *trans*. Un dentado polidentado, como el EDTA, tiene mucho mejores posibilidades de ocupar posiciones *trans* porque fija el ion metálico en su lugar con varios sitios de coordinación y lo protege de los ligandos competidores presentes en la disolución.



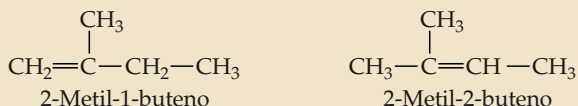
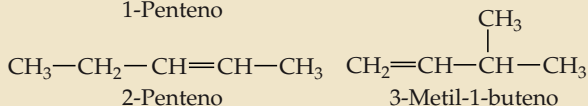
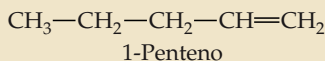
(b) dicarboniltetracianoferrato(II) de sodio (c) +2, 6 electrones  $d$  (d) Es de esperar que el complejo sea de espín bajo. El cianuro (y el carbonilo) ocupan posiciones altas en la serie espectroquímica, lo que significa que el complejo tendrá un desdoblamiento  $\Delta$  grande, característico de los complejos de espín bajo. **24.71** (a) El  $Co$  se halla en el mismo estado de oxidación +3 en ambos complejos. (b) Los iones que forman precipitados con  $AgNO_3(ac)$  y  $BaCl_2(ac)$  están afuera de la esfera de coordinación. El compuesto violeta oscuro A forma un precipitado con  $BaCl_2(ac)$  pero no con  $AgNO_3(ac)$ ; por tanto, tiene  $SO_4^{2-}$  afuera de la esfera de coordinación y  $Br^-$  coordinado:  $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ . El compuesto violeta rojizo B forma un precipitado con  $AgNO_3(ac)$  pero no con  $BaCl_2(ac)$ ; por tanto, tiene  $Br^-$  afuera de la esfera de coordinación y  $SO_4^{2-}$  coordinado:  $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ . (c) Los compuestos A y B son isómeros de esfera de coordinación. (d) Los compuestos A y B son electrolitos fuertes. **24.74**  $K_4[Mn(ox)_2Br_2]$  **24.76** 47.3 mg de  $Mg^{2+}/L$ , 53.4 mg de  $Ca^{2+}/L$

**Capítulo 25**

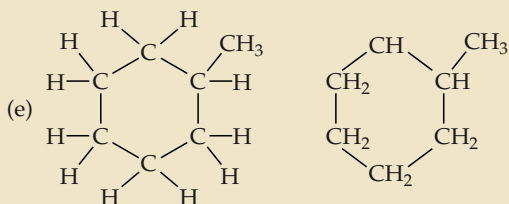
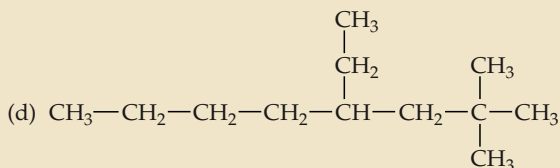
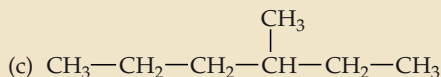
**25.1** Los átomos de carbono con dos y tres hidrógenos tienen geometría tetraédrica de dominios electrónicos, ángulos de enlace de  $109^\circ$  e hibridación  $sp^3$ . El átomo de carbono con un hidrógeno tiene geometría plana trigonal de dominios electrónicos, ángulos de enlace de  $120^\circ$  e hibridación  $sp^2$ . **25.3** Carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. El oxígeno y el nitrógeno son más electronegativos que el carbono; el azufre tiene la misma electronegatividad que el car-

bono. **25.5** (a) Un hidrocarburo de cadena lineal tiene todos sus átomos de carbono unidos formando una cadena continua. Un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una ramificación; al menos un átomo de carbono está unido a tres o más átomos de carbono. (b) Un alcano es una molécula compuesta en su totalidad de carbono e hidrógeno, cuyos enlaces son todos enlaces  $\sigma$ . Un grupo alquilo es un sustituyente que se forma quitando un átomo de hidrógeno a un alcano. **25.7** (a)  $C_5H_{12}$  (b)  $C_5H_{10}$  (c)  $C_5H_{10}$  (d)  $C_5H_8$ ; saturados: (a), (b); insaturados: (c), (d) **25.9**  $C_nH_{2n-2}$

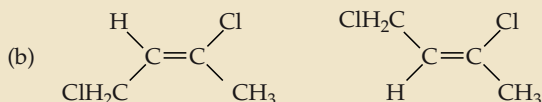
**25.11**



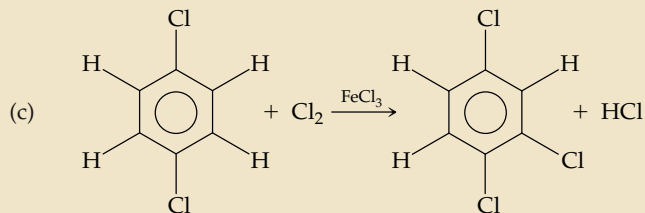
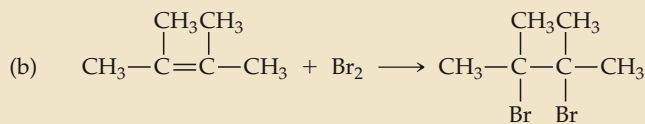
**25.13** (c) y (d) son la misma molécula. **25.15** (a)  $109^\circ$  (b)  $120^\circ$  (c)  $180^\circ$  **25.17** (a) 2-metilhexano (b) 4-etil-2,4-dimetilnonano



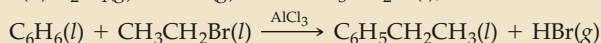
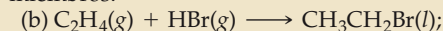
**25.19** (a) 2,3-dimetilheptano (b) *cis*-6-metil-3-octeno (c) *para*-dibromobenceno (d) 4,4-dimetil-1-hexino (e) metilciclobutano **25.21** En los alquenos la isomería geométrica es el resultado de la rotación restringida en torno al doble enlace. En los alcanos los sitios de enlazamiento son intercambiables por rotación libre en torno a los enlaces sencillos C—C. En los alquinos hay un solo sitio de enlazamiento adicional en un carbono con un enlace triple; por tanto, no hay isomería. **25.23** (a) no



(c) no (d) no **25.25** 65 **25.27** (a) Una reacción de adición es la adición de cierto reactivo a los dos átomos que forman un enlace múltiple. En una reacción de sustitución un átomo o grupo de átomos ocupa el lugar de otro átomo. Típicamente, los alquenos sufren adición; en cambio, por lo regular los hidrocarburos aromáticos sufren sustitución.

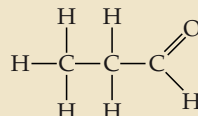


**25.29** (a) Los ángulos C—C—C de  $60^\circ$  del anillo de ciclopropano originan una tensión que representa una fuerza motriz de las reacciones cuyo resultado es la apertura del anillo. No existe una tensión comparable en los anillos de cinco o seis miembros.

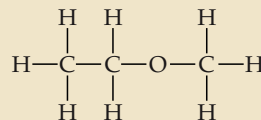


**25.31** El intermediario es un carbocatión. Uno de los átomos de C que participaba en el enlace  $\pi$  está unido ahora a un segundo átomo de H del halogenuro de hidrógeno. El otro átomo de C que participaba en el enlace  $\pi$  tiene una carga positiva completa y forma sólo tres enlaces sigma: dos con átomos de C adyacentes y uno con H. **25.33**  $\Delta_{comb}/mol$  de  $CH_2$  del ciclopropano =  $693.3$  kJ; del ciclopentano =  $663.4$  kJ. El  $\Delta H$ /grupo  $CH_2$  del ciclopropano es más grande porque el  $C_3H_6$  contiene un anillo tensionado. Al llevarse a cabo la combustión, se alivia la tensión y se libera la energía almacenada. **25.35** (a) Cetona (b) ácido carboxílico (c) alcohol (d) éster (e) amida (f) amina

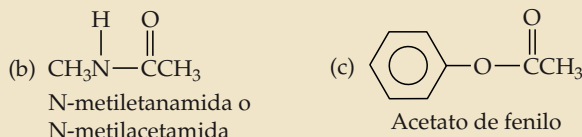
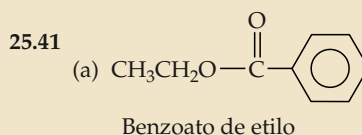
**25.37** (a) Propionaldehído (propanal):



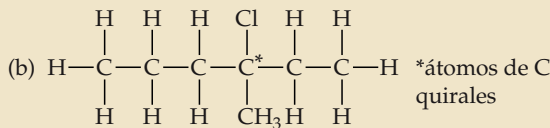
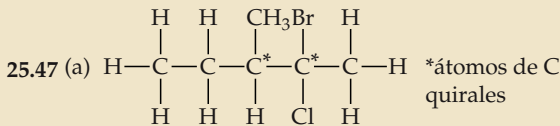
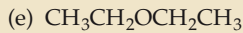
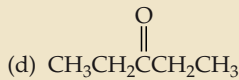
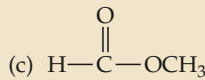
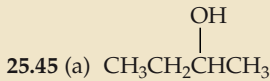
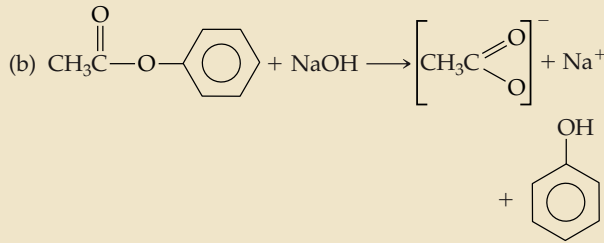
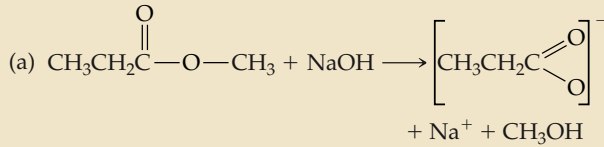
(b) éter etilmetílico:



**25.39** (a) Ácido metanoico (b) ácido butanoico (c) ácido 3-metilpentanoico



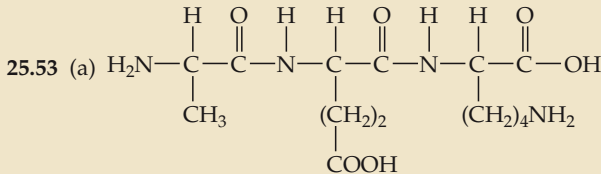
25.43



Sí, la molécula tiene isómeros ópticos. El átomo de carbono quiral está unido a grupos cloro, metilo, etilo y propilo.

25.49 (a) Un  $\alpha$ -aminoácido contiene una función  $\text{NH}_2$  en el carbono adyacente a la función ácido carboxílico. (b) En la formación de proteínas, los aminoácidos sufren una reacción de condensación entre el grupo amino de una molécula y el grupo ácido carboxílico de otra para formar el enlace de amida.

25.51 Son posibles dos péptidos:  
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{COOH}$  (glicilvalina) y  
 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CONHCH}_2\text{COOH}$  (valilglicina).



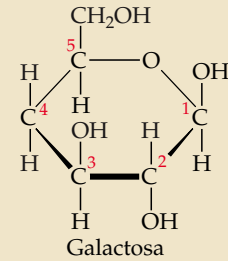
(b) Ocho: Ser-Ser-Ser; Ser-Ser-Phe; Ser-Phe-Ser; Phe-Ser-Ser; Ser-Phe-Phe; Phe-Ser-Phe; Phe-Phe-Ser; Phe-Phe-Phe

25.55 La estructura primaria de una proteína se refiere a la secuencia de aminoácidos de la cadena. La estructura secundaria es la configuración (helicoidal, plegada, abierta) de la cadena proteínica. La estructura terciaria es la forma general de la proteína determinada por el modo como los segmentos se pliegan.

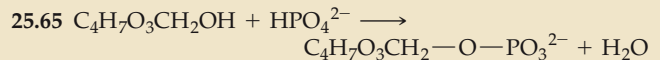
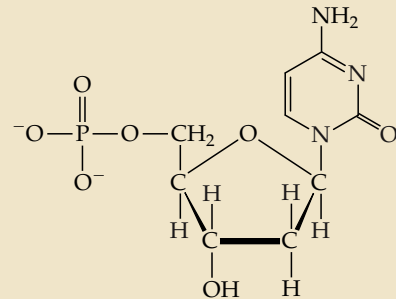
25.57 (a) Los carbohidratos, o azúcares, son polihidroxialdehídos

o cetonas compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Proviene principalmente de las plantas y son una fuente muy importante de alimento para los animales. (b) Un monosacárido es una molécula de azúcar sencillo que no se puede descomponer en moléculas de azúcar más pequeñas por hidrólisis.

(c) Un disacárido es un carbohidrato compuesto de dos unidades de azúcar sencillo. La hidrólisis rompe los disacáridos en dos monosacáridos. 25.59 (a) En la forma lineal de la galactosa, el carbono aldehídico es C1. los átomos de carbono 2, 3, 4 y 5 son quirales porque cada uno tiene cuatro grupos diferentes. (b) Son posibles tanto la forma  $\beta$  (que aquí se muestra) como la forma  $\alpha$  (el OH el carbono 1 del mismo lado del anillo que el OH del carbono 2).

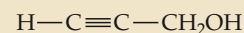
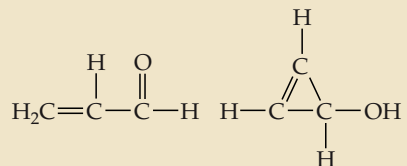


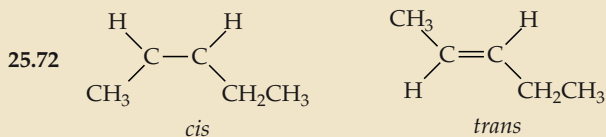
25.61 La fórmula empírica del glucógeno es  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . La forma anular de seis miembros de la glucosa es la unidad que constituye la base del glucógeno. Las unidades monoméricas de glucosa están unidas por enlaces  $\alpha$ . 25.63 Un nucleótido consiste en un compuesto aromático nitrogenado, un azúcar en la forma de furanosa (anillo de cinco miembros) y un grupo ácido fosfórico. La estructura del monofosfato de desoxicitidina es



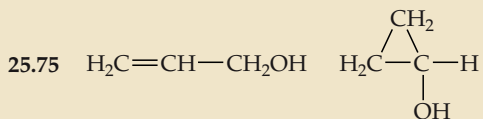
25.67 En la estructura helicoidal del DNA, las cadenas de polinucleótidos se mantienen unidas en virtud de interacciones de formación de puentes de hidrógeno entre pares de bases específicas. La adenina y la timina constituyen un par de bases, y la guanina y la citosina, otro. Por cada adenina de una cadena, hay una citosina en la otra, de modo que el total de adenina es igual que el total de citosina, y el total de guanina es igual al total de citosina.

25.69



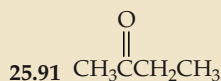


El ciclopenteno no presenta isomería *cis-trans* porque la existencia del anillo exige que los enlaces C—C sean *cis* uno con respecto al otro.



(El grupo —OH no puede estar unido a un átomo de carbono de alqueno; estas moléculas se llaman “alcoholes vinílicos”, y son inestables.) 25.80 La diferencia entre un hidrógeno alcohólico y un hidrógeno de ácido carboxílico estriba en el carbono al cual está unido el —OH. En un ácido carboxílico el oxígeno

electronegativo del carbonilo atrae densidad electrónica del enlace O—H; esto hace más polar el enlace y más ionizable el H. En un alcohol no hay átomos electronegativos unidos al carbono que tiene el grupo —OH, y el H está fuertemente unido al O. 25.83 (a) Ninguno (b) El carbono que tiene el —OH secundario tiene cuatro grupos diferentes unidos a él y, por tanto, es quiral. (c) Tanto el carbono que tiene el grupo —NH<sub>2</sub> como el que tiene el grupo CH<sub>3</sub> son quirales. 25.85 La única estructura posible es Glu-Cys-Gly. 25.87 La glucosa es una aldohexosa, y la fructosa es una cetohehexosa. 25.89 El etanol contiene enlaces —O—H, que forman enlaces de hidrógeno intermoleculares fuertes; en cambio, el éter dimetílico experimenta sólo débiles fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión. El CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> polar experimenta fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión, en tanto que el CF<sub>4</sub> no polar experimenta sólo fuerzas de dispersión.



25.93  $\Delta G = -36 \text{ kJ}$  25.97  $[\text{AMPOH}^-]/[\text{AMPO}^{2-}] = 0.65$

# Glosario

**acción capilar** Proceso por el que un líquido asciende por un tubo debido a una combinación de adhesión a las paredes del tubo y cohesión entre las partículas del líquido. (Sección 11.3)

**acelerador de partículas** Dispositivo que utiliza campos magnéticos y electrostáticos intensos para acelerar partículas cargadas. (Sección 21.3)

**ácido** Sustancia que puede donar un ion  $H^+$  (un protón) y por tanto aumenta la concentración de  $H^+(ac)$  cuando se disuelve en agua. (Sección 4.3)

**ácido carboxílico** Compuesto que contiene el grupo funcional  $-COOH$ . (Secciones 16.10 y 25.6)

**ácido conjugado** Sustancia que se forma por la adición de un protón a una base de Brønsted-Lowry. (Sección 16.2)

**ácido de Brønsted-Lowry** Sustancia (molécula o ion) que actúa como donante de protones. (Sección 16.2)

**ácido de Lewis** Aceptor de pares de electrones. (Sección 16.11)

**ácido débil** Ácido que se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

**ácido desoxirribonucleico (ADN)** Polinucleótido en el que el azúcar es desoxirribosa. (Sección 25.11)

**ácido fuerte** Ácido que se disocia totalmente en agua. (Sección 4.3)

**ácido poliprótico** Sustancia que puede disociar más de un protón en el agua; el  $H_2SO_4$  es un ejemplo. (Sección 16.6)

**ácido ribonucleico (ARN)** Polinucleótido en el que el azúcar es ribosa. (Sección 25.11)

**ácidos nucleicos** Polímeros de alto peso molecular que llevan información genética y controlan la síntesis de proteínas. (Sección 25.11)

**actínido** Elemento en el que los orbitales  $5f$  sólo están ocupados parcialmente. (Sección 6.8)

**actividad** Velocidad de desintegración de un material radiactivo, generalmente expresada como número de desintegraciones por unidad de tiempo. (Sección 21.4)

**adsorción** Unión de moléculas a una superficie. (Sección 14.7)

**afinidad electrónica** El cambio de energía que se da cuando se añade un electrón a un átomo o ion gaseoso. (Sección 7.5)

**agente oxidante, u oxidante** La sustancia que se reduce y por tanto hace que se oxide alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

**agente quelante** Ligando polidentado que puede ocupar dos o más sitios en la esfera de coordinación. (Sección 24.2)

**agente reductor, o reductor** Sustancia que se oxida y por tanto hace que se reduzca alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

**agua dura** Agua que contiene concentraciones apreciables de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ; estos iones reaccionan con los jabones para formar un material insoluble. (Sección 18.6)

**alcanos** Compuestos de carbono e hidrógeno que sólo contienen enlaces carbono-carbono sencillos. (Secciones 2.9 y 25.2)

**alcohol** Compuesto orgánico que se obtiene sustituyendo un hidrógeno de un hidrocarburo por un grupo hidroxilo ( $-OH$ ). (Secciones 2.9 y 25.5)

**aldehído** Compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo al que está unido por lo menos un átomo de hidrógeno. (Sección 25.6)

**aleación** Sustancia que tiene las propiedades características de un metal y contiene más de un elemento. Por lo regular hay un componente metálico principal y los demás elementos están presentes en menores cantidades. Las aleaciones pueden ser homogéneas o heterogéneas. (Sección 23.6)

**aleación en disolución** Aleación homogénea, en la que todos los componentes están distribuidos uniformemente. (Sección 23.6)

**aleación heterogénea** Aleación en la que los componentes no están distribuidos de manera uniforme; están presentes dos o más fases bien definidas con composiciones características. (Sección 23.6)

**almidón** Nombre general que se da a un grupo de polisacáridos que las plantas usan para almacenar energía. (Sección 25.10)

**alquenos** Hidrocarburos que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. (Sección 25.2)

**alquinos** Hidrocarburos que contienen uno o más triples enlaces carbono-carbono. (Sección 25.2)

**amida** Compuesto orgánico que tiene un grupo  $NR_2$  unido a un carbonilo. (Sección 25.6)

**amina** Compuesto que tiene la fórmula general  $R_3N$ , donde R puede ser H o un grupo hidrocarbonado. (Sección 16.7)

**aminoácido** Ácido carboxílico que contiene un grupo amino ( $-NH_2$ ) unido al átomo de carbono adyacente al grupo funcional de ácido carboxílico ( $-COOH$ ). (Sección 25.9)

**análisis cualitativo** Determinación de la presencia o ausencia de una sustancia dada en una mezcla. (Sección 17.7)

**análisis cuantitativo** Determinación de la cantidad de una sustancia dada que está presente en una muestra. (Sección 17.7)

**análisis dimensional** Método para resolver problemas en el que se llevan las unidades a través de todos los cálculos. El análisis dimensional asegura que la respuesta final de un cálculo tenga las unidades deseadas. (Sección 1.6)

**anfótero** Que puede comportarse como ácido o como base. (Sección 16.2)

**angstrom** Unidad común de longitud no del SI, denotada por  $\text{Å}$ , que se usa para medir dimensiones atómicas:  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ . (Sección 2.3)

**ángulos de enlace** Los ángulos formados por las líneas que unen a los núcleos de los átomos de una molécula. (Sección 9.1)

**anhídrido ácido (óxido ácido)** Óxido que forma un ácido al añadirse al agua; los óxidos

solubles de no metales son anhídridos ácidos. (Sección 22.5)

**anhídrido básico (óxido básico)** Óxido que forma una base cuando se añade al agua; los óxidos metálicos solubles son anhídridos básicos. (Sección 22.5)

**anión** Ion con carga negativa. (Sección 2.7)

**ánodo** Electrodo en el que hay oxidación. (Sección 20.3)

**atmósfera (atm)** Unidad de presión igual a 760 torr;  $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ . (Sección 10.2)

**átomo** La partícula más pequeña representativa de un elemento. (Secciones 1.1 y 2.1)

**átomo donante** El átomo de un ligando que se une al metal. (Sección 24.1)

**autoionización** El proceso por el que el agua forma espontáneamente pequeñas cantidades de iones  $H^+(ac)$  y  $OH^-(ac)$  por transferencia de un protón de una molécula de agua a otra. (Sección 16.3)

**bar** Unidad de presión igual a  $10^5 \text{ Pa}$ . (Sección 10.2)

**base** Sustancia que acepta iones  $H^+$ ; una base produce un exceso de iones  $OH^-(ac)$  cuando se disuelve en agua. (Sección 4.3)

**base conjugada** Sustancia formada por la pérdida de un protón de un ácido de Brønsted-Lowry. (Sección 16.2)

**base de Brønsted-Lowry** Sustancia (molécula o ion) que actúa como aceptador de protones. (Sección 16.2)

**base de Lewis** Donante de pares de electrones. (Sección 16.11)

**base débil** Base que se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

**base fuerte** Base que se ioniza totalmente en agua. (Sección 4.3)

**batería** Fuente de energía electroquímica independiente que contiene una o más celdas voltaicas. (Sección 20.7)

**becquerel** La unidad de radiactividad en el SI. Corresponde a una desintegración nuclear por segundo. (Sección 21.4)

**biocompatible** Cualquier sustancia o material que es compatible con los sistemas vivos. (Sección 12.3)

**biodegradable** Material orgánico que las bacterias pueden oxidar. (Sección 18.6)

**biomaterial** Cualquier material que tiene una aplicación biomédica. (Sección 12.3)

**biopolímero** Molécula polimérica de alto peso molecular presente en los sistemas vivos. Las tres clases principales de biopolímeros son proteínas, carbohidratos y ácidos nucleicos. (Sección 25.8)

**bioquímica** El estudio de la química de los sistemas vivos. (Capítulo 25: Introducción)

**bomba calorimétrica** Dispositivo para medir el calor que se desprende en la combustión de una sustancia en condiciones de volumen constante. (Sección 5.5)

**boranos** Hidruros covalentes de boro. (Sección 22.11)

**calcinación** Calentamiento de una mena para descomponerla y eliminar un producto vo-

látíl. Por ejemplo, una mena de carbonato se podría calcinar para eliminar  $\text{CO}_2$ . (Sección 23.2)

**calor** Flujo de energía desde un cuerpo con más alta temperatura hacia otro con más baja temperatura, cuando se les coloca en contacto térmico. (Sección 5.1)

**calor de fusión** El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , que se observa al fundirse un sólido. (Sección 11.4)

**calor de vaporización** El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , que se observa al vaporizarse un líquido. (Sección 11.4)

**calor específico** La capacidad calorífica de 1 g de una sustancia; el calor requerido para elevar la temperatura de 1 g de una sustancia en  $1^\circ\text{C}$ . (Sección 5.5)

**caloría** Unidad de energía: la cantidad de energía que se requiere para elevar la temperatura de 1 g de agua en  $1^\circ\text{C}$ , de  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ . Una unidad emparentada es el joule:  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ . (Sección 5.1)

**calorimetría** Medición experimental del calor que se produce en procesos químicos y físicos. (Sección 5.5)

**calorímetro** Aparato que mide el desprendimiento de calor. (Sección 5.5)

**cambio de fase** Conversión de una sustancia de un estado de la materia a otro. Los cambios de fase que consideramos son fusión y congelación (sólido  $\leftrightarrow$  líquido), sublimación y depositación (sólido  $\leftrightarrow$  gas) y vaporización y condensación (líquido  $\leftrightarrow$  gas). (Sección 11.4)

**cambios de estado** Transformaciones de la materia de un estado a otro, por ejemplo, de gas a líquido. (Sección 1.3)

**cambios físicos** Cambios (como un cambio de fase) que no alteran la composición química. (Sección 1.3)

**cambios químicos** Procesos en los que una o más sustancias se convierten en otras sustancias; también se denominan **reacciones químicas**. (Sección 1.3)

**cantidad de movimiento** El producto de la masa,  $m$ , y la velocidad,  $v$ , de una partícula. (Sección 6.4)

**capa de electrones** Conjunto de orbitales que tienen el mismo valor de  $n$ . Por ejemplo, los orbitales con  $n = 3$  (los orbitales  $3s$ ,  $3p$  y  $3d$ ) constituyen el tercer nivel. (Sección 6.5)

**capacidad amortiguadora** Cantidad de ácido o base que un amortiguador puede neutralizar antes de que el pH comience a cambiar apreciablemente. (Sección 17.2)

**capacidad calorífica** Cantidad de calor necesaria para elevar en  $1^\circ\text{C}$  (o  $1 \text{ K}$ ) la temperatura de una muestra de materia. (Sección 5.5)

**capacidad calorífica molar** Calor necesario para elevar en  $1^\circ\text{C}$  la temperatura de 1 mol de una sustancia. (Sección 5.5)

**captura de electrones** Modo de desintegración radiactiva en el que un electrón de un orbital interno es capturado por el núcleo. (Sección 21.1)

**carácter metálico** Grado en que un elemento exhibe las propiedades físicas y químicas características de los metales, como lustre, maleabilidad, ductilidad y buena conductividad térmica y eléctrica. (Sección 7.6)

**carbohidratos** Clase de sustancias que se forma a partir de polihidroaldehydos o polihidroxicetonas. (Sección 25.10)

**carbón vegetal** Material de alto contenido en carbono, que se produce cuando se calienta madera a alta temperatura con insuficiente aire. (Sección 22.9)

**carburo** Compuesto binario de carbono con un metal o metaloide. (Sección 22.9)

**carga electrónica** La carga negativa de un electrón; tiene una magnitud de  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ . (Sección 2.3)

**carga formal** El número de electrones de valencia en un átomo aislado menos el número de electrones asignados al átomo en la estructura de Lewis. (Sección 8.5)

**carga nuclear efectiva** Carga positiva neta que un electrón experimenta en un átomo con muchos electrones; esta carga no es la carga nuclear total porque los demás electrones del átomo escudan parcialmente el núcleo. (Sección 7.2)

**catalizador** Sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin sufrir un cambio químico permanente al hacerlo. (Sección 14.7)

**catalizador heterogéneo** Catalizador que está en una fase distinta de la de los reactivos. (Sección 14.7)

**catalizador homogéneo** Catalizador que está en la misma fase que los reactivos. (Sección 14.7)

**cation** Ion con carga positiva. (Sección 2.7)

**cátodo** Electrodo en el que hay reducción. (Sección 20.3)

**celda cúbica centrada en el cuerpo** Celda unitaria cúbica en la que los puntos de red están en las esquinas y en el centro. (Sección 11.7)

**celda cúbica centrada en las caras** Celda unitaria cúbica que tiene puntos de red en cada vértice y también en el centro de cada cara. (Sección 11.7)

**celda cúbica primitiva** Celda unitaria cúbica en la que los puntos de red están únicamente en los vértices. (Sección 11.7)

**celda de combustible** Celda voltaica que utiliza la oxidación de un combustible convencional, digamos  $\text{H}_2$  o  $\text{CH}_4$ , como reacción de la celda. (Sección 20.7)

**celda de concentración** Celda voltaica que contiene el mismo electrolito y los mismos materiales de electrodo tanto en el compartimento del ánodo como en el del cátodo. La fem de la celda se deriva de una diferencia en las concentraciones de las mismas soluciones electrolíticas en los compartimentos. (Sección 20.6)

**celda Downs** Celda que se usa para obtener sodio metálico por electrólisis de  $\text{NaCl}$  fundido. (Sección 23.4)

**celda electrolítica** Dispositivo en el que se produce una reacción de oxidación-reducción no espontánea por el paso de una corriente bajo un potencial eléctrico externo suficiente. (Sección 20.9)

**celda galvánica** Véase celda voltaica. (Sección 20.3)

**celda unitaria** La porción más pequeña de un cristal que reproduce la estructura de todo el cristal si se repite en diferentes direcciones en el espacio. Es la unidad de repetición o

“bloque de construcción” de la red cristalina. (Sección 11.7)

**celda voltaica (galvánica)** Dispositivo en el que se efectúa una reacción espontánea de oxidación-reducción con paso de electrones por un circuito externo. (Sección 20.3)

**celulosa** Polisacárido de glucosa; es el principal elemento estructural de la materia vegetal. (Sección 25.10)

**cerámica** Material inorgánico sólido que puede ser cristalino (óxidos, carburos, silicatos) o amorfo (vidrios). Casi todos los materiales cerámicos funden a altas temperaturas. (Sección 12.4)

**cerámica superconductora** Óxido metálico complejo que sufre una transición a un estado superconductor a baja temperatura. (Sección 12.5)

**cetona** Compuesto en el que el grupo carbonilo está en el interior de una cadena de carbono, así que está flanqueado por átomos de carbono. (Sección 25.6)

**ciclo Born-Haber** Ciclo termodinámico basado en la ley de Hess que relaciona la energía de red de una sustancia iónica con su entalpía de formación y con otras cantidades medibles. (Sección 8.2)

**cicloalcanos** Hidrocarburos saturados con fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , en los que los átomos de carbono forman un anillo cerrado. (Sección 25.3)

**cifras significativas** Los dígitos que indican la precisión con que se efectúa una medición; todos los dígitos de una cantidad medida son significativos, incluido el último, que es incierto. (Sección 1.5)

**cinética química** Área de la química que se ocupa de la velocidad de las reacciones químicas. (Capítulo 14: Introducción)

**clorofila** Pigmento vegetal que desempeña un papel principal en la conversión de energía solar en energía química durante la fotosíntesis. (Sección 24.2)

**clorofluorocarbonos** Compuestos que contienen exclusivamente cloro, flúor y carbono. (Sección 18.3)

**cociente de reacción (Q)** El valor que se obtiene cuando se insertan concentraciones de reactivos y productos en la expresión de equilibrio. Si las concentraciones son concentraciones de equilibrio,  $Q = K$ ; de lo contrario,  $Q \neq K$ . (Sección 15.5)

**colores complementarios** Colores que, al mezclarse en las proporciones correctas, se ven blancos o incoloros. (Sección 24.5)

**combustibles fósiles** Hulla, petróleo y gas natural, que actualmente son nuestras principales fuentes de energía. (Sección 5.8)

**complejo activado (estado de transición)** El acomodo específico de átomos que se encuentra en la parte más alta de la barrera de energía potencial cuando una reacción avanza de los reactivos a los productos. (Sección 14.5)

**complejo de alto espín** Complejo cuyos electrones ocupan los orbitales  $d$  para dar el número máximo de electrones no apareados. (Sección 24.6)

**complejo de bajo espín** Complejo que tiene el número más bajo posible de electrones no apareados. (Sección 24.6)

**complejo metálico** (ion complejo o complejo) Conjunto formado por un ion metálico y las bases de Lewis unidas a él. (Sección 24.1)

**composite** Mezcla sólida compleja de dos o más componentes. Uno de ellos suele estar presente en mucha mayor cantidad que los otros y actúa como matriz primaria en la que están embebidos los otros componentes. (Sección 12.4)

**compuesto** Sustancia formada por dos o más elementos unidos químicamente en proporciones definidas. (Sección 1.2)

**compuesto de coordinación o complejo** Compuesto que contiene un ion metálico unido a un grupo de moléculas o iones circundantes que actúan como ligandos. (Sección 24.1)

**compuesto intermetálico** Aleación homogénea con propiedades y composición bien definidas. Los compuestos intermetálicos son estequiométricos, pero sus composiciones no se explican fácilmente en términos de la teoría ordinaria de enlaces químicos. (Sección 23.6)

**compuesto iónico** Compuesto formado por cationes y aniones. (Sección 2.7)

**compuesto molecular** Compuesto que consta de moléculas. (Sección 2.6)

**concentración** Cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente o de disolución. (Sección 4.5)

**configuración electrónica** Disposición específica de electrones en los orbitales de un átomo. (Sección 6.8)

**constante de disociación ácida** ( $K_a$ ) Constante de equilibrio que expresa el grado en que un ácido transfiere un protón al agua disolvente. (Sección 16.6).

**constante de disociación básica** ( $K_b$ ) Constante de equilibrio que expresa el grado en que una base reacciona con el agua disolvente, aceptando protones y formando  $\text{OH}^-$  (*ac*). (Sección 16.7)

**constante de equilibrio** El valor numérico de la expresión de constante de equilibrio de un sistema en equilibrio. La constante de equilibrio se denota con  $K_{eq}$ . (Sección 15.2)

**constante de formación** Para un complejo de ion metálico, es la constante de equilibrio de la formación del complejo a partir del ion metálico y las especies básicas presentes en la disolución. Es una medida de la tendencia del complejo a formarse. (Sección 17.5)

**constante de los gases** ( $R$ ) Constante de proporcionalidad de la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

**constante de Planck** ( $h$ ) Constante que relaciona la energía y la frecuencia de un fotón,  $E = hv$ . Su valor es  $6.26 \times 10^{-34}$  J-s. (Sección 6.2)

**constante de velocidad** Constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos que aparecen en la ecuación de velocidad. (Sección 14.3)

**constante del producto de solubilidad (producto de solubilidad)** ( $K_{ps}$ ) Constante de equilibrio relacionada con el equilibrio entre una sal sólida y sus iones en disolución. Da una medida cuantitativa de la solubilidad de una sal poco soluble. (Sección 17.4)

**constante del producto iónico** En el caso del agua,  $K_w$  es el producto de las concentraciones del ion hidrógeno hidratado y el ion hidróxido:  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ . (Sección 16.3)

**constante molar de abatimiento del punto de congelación** ( $K_f$ ) Constante característica de un disolvente dado que indica cómo cambia el punto de congelación en función de la molalidad de la disolución:  $\Delta T_f = K_f m$ . (Sección 13.5)

**constante molar de elevación del punto de ebullición** ( $K_b$ ) Constante característica de un disolvente dado que indica cómo cambia el punto de ebullición en función de la molalidad de la disolución:  $\Delta T_b = K_b m$ . (Sección 13.5)

**contador de centelleo** Instrumento empleado para detectar y medir radiación por la fluorescencia que produce en un medio fluorescente. (Sección 21.5)

**contador Geiger** Dispositivo que puede detectar y medir la radiactividad. (Sección 21.5)

**contracción de los lantánidos** Disminución gradual en los radios atómicos e iónicos al aumentar el número atómico entre los elementos lantánidos (números atómicos 57 a 70). La disminución se debe a un aumento gradual en la carga nuclear efectiva a lo largo de la serie de los lantánidos. (Sección 23.7)

**copolímero** Polímero complejo resultado de la polimerización de dos o más monómeros distintos. (Sección 12.2)

**coque** Forma impura de carbono; se forma cuando se calienta hulla a altas temperaturas en ausencia de aire. (Sección 22.9)

**corrosión** Proceso por el cual un metal es oxidado por sustancias de su entorno. (Sección 20.8)

**crystal líquido** Sustancia que exhibe una o más fases líquidas parcialmente ordenadas por arriba del punto de fusión de la forma sólida. En contraste, la fase líquida que se forma al fundir sustancias que no son cristales líquidos está totalmente desordenada. (Sección 12.1)

**crystalinidad** Medida del grado de carácter cristalino (orden) en un polímero. (Sección 12.2)

**crystalización** Proceso en el que un soluto disuelto sale de la disolución para formar un sólido cristalino. (Sección 13.2)

**cuanto** El incremento más pequeño de energía radiante que se puede absorber o emitir; la magnitud de la energía radiante es  $h\nu$ . (Sección 6.2)

**curie** Medida de radiactividad: 1 curie =  $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones nucleares por segundo. (Sección 21.4)

**curva de titulación** Gráfica del pH en función del titulante añadido. (Sección 17.3)

**curva de titulación de pH** Véase **curva de titulación**. (Sección 17.3)

**defecto de masa** Diferencia entre la masa de un núcleo y las masas totales de los nucleones individuales que contiene. (Sección 21.6)

**degenerado** Que tiene la misma energía (en varios orbitales). (Sección 6.7)

**densidad** La proporción de la masa de un objeto a su volumen. (Sección 1.4)

**densidad de electrones** La probabilidad de hallar un electrón en cualquier punto dado de un átomo; es igual a  $\psi^2$ , el cuadrado de la función de onda. (Sección 6.5)

**densidad de probabilidad** ( $\psi^2$ ) Valor que representa la probabilidad de hallar un electrón en un punto dado del espacio. (Sección 6.5)

**deposición al vacío** Método para formar películas delgadas, en el que una sustancia se sublima a alta temperatura sin descomponerse y después se deposita en el objeto que se desea recubrir. (Sección 12.6)

**deposición electrónica** Método para formar películas delgadas en el que el material que formará la película es el cátodo en una descarga de alto voltaje en un gas inerte. (Sección 12.6)

**deposición química de vapor** Método para formar películas delgadas en el que una sustancia se deposita en una superficie y después sufre algún tipo de reacción química para formar la película. (Sección 12.6)

**desalinización** Eliminación de sales del agua de mar, salmueras o agua salobre de modo que sirva para consumo humano. (Sección 18.5)

**desproporción (dismutación)** Reacción en la que una especie sufre oxidación y reducción simultáneas [como en  $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$ ]. (Sección 22.5)

**deuterio** Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón:  ${}^2_1\text{H}$ . (Sección 22.2)

**dextrorrotatorio** o simplemente dextro o *d* Término empleado para describir una molécula quiral que gira a la derecha (en el sentido del giro de las manecillas del reloj) el plano de polarización de la luz polarizada plana. (Sección 24.4)

**diagrama de fase** Representación gráfica de los equilibrios entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia en función de la temperatura y la presión. (Sección 11.6)

**diagrama de niveles de energía** Diagrama que muestra las energías de los orbitales moleculares relativas a los orbitales atómicos de los que se derivan. También se llama **diagrama de orbitales moleculares**. (Sección 9.7)

**diagrama de orbitales moleculares** Diagrama que muestra las energías de los orbitales moleculares en relación con los orbitales atómicos de los que se derivan; también se llama **diagrama de niveles de energía**. (Sección 9.7)

**diamagnetismo** Tipo de magnetismo que hace que una sustancia sin electrones no apareados sea expulsada débilmente de un campo magnético. (Sección 9.8)

**difusión** Desplazamiento de una sustancia a través de otra. (Sección 10.8)

**dilución** Proceso de preparar una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada, añadiendo disolvente. (Sección 4.5)

**dipolo** Molécula en la que un extremo tiene una pequeña carga negativa y el otro tiene una pequeña carga positiva; una molécula polar. (Sección 8.4)

**dipolo de enlace** Momento dipolar debido a los dos átomos de un enlace covalente. (Sección 9.3)



**disolución** Mezcla de sustancias que tiene composición uniforme; mezcla homogénea. (Sección 1.2)

**disolución acuosa** Disolución en la que agua es el disolvente. (Capítulo 4: Introducción)

**disolución amortiguada (amortiguador)** Disolución que sufre un cambio limitado de pH cuando se agrega una cantidad pequeña de ácido o base. (Sección 17.2)

**disolución estándar** Disolución de concentración conocida. (Sección 4.6)

**disolución ideal** Disolución que obedece la ley de Raoult. (Sección 13.5)

**disolución saturada** Disolución en la que el soluto no disuelto y el soluto disuelto están en equilibrio. (Sección 13.2)

**disoluciones insaturadas** Disoluciones que contienen menos soluto que una disolución saturada. (Sección 13.2)

**disoluciones supersaturadas** Disoluciones que contienen más soluto que una disolución saturada. (Sección 13.2)

**disolvente** El medio de dispersión de una disolución; normalmente es el componente de una disolución que está presente en mayor cantidad. (Sección 4.1)

**dispersiones coloidales (coloides)** Mezclas que contienen partículas más grandes que los solutos normales pero lo bastante pequeñas como para permanecer suspendidas en el medio dispersor. (Sección 13.6)

**doble enlace** Enlace covalente en el que intervienen dos pares de electrones. (Sección 8.3)

**doble hélice** Estructura del ADN que implica el enrollado de dos cadenas de polinucleótidos en una disposición helicoidal. Las dos cadenas de la doble hélice son complementarias en cuanto a que sus bases orgánicas se aparean de modo que la interacción por puentes de hidrógeno sea óptima. (Sección 25.11)

**dominio de electrones** En el modelo RPECV, regiones en torno a un átomo central en las que es probable hallar electrones. (Sección 9.2)

**ecuación de Arrhenius** Ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción con el factor de frecuencia,  $A$ , la energía de activación,  $E_a$  y la temperatura,  $T$ :  $k = Ae^{-E_a/RT}$ . En su forma logarítmica, se escribe  $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ . (Sección 14.5)

**ecuación de Henderson-Hasselbach** Relación entre el pH,  $pK_a$  y las concentraciones de ácido y base conjugada en una disolución acuosa:  $\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$ . (Sección 17.2)

**ecuación de Nernst** Ecuación que relaciona la fem de una celda,  $E$ , con la fem estándar,  $E^\circ$ , y el cociente de la reacción,  $Q$ :  $E = E^\circ - 2.30RT/nF \log Q$ . (Sección 20.6)

**ecuación de van der Waals** Ecuación de estado para gases no ideales que se basa en sumar correcciones a la ecuación del gas ideal. Los términos de corrección representan las fuerzas intermoleculares de atracción y el volumen ocupado por las moléculas mismas del gas. (Sección 10.9)

**ecuación del gas ideal** Ecuación de estado para los gases, que incorpora la ley de Boyle, la ley de Charles y la hipótesis de Avogadro en la forma  $PV = nRT$ . (Sección 10.4)

**ecuación iónica completa** Ecuación química en la que los electrólitos fuertes disueltos (co-

mo los compuestos iónicos solubles) se escriben como iones individuales. (Sección 4.2)

**ecuación iónica neta** Ecuación química de una reacción en disolución en la que los electrólitos fuertes se escriben como iones y se omiten los iones espectadores. (Sección 4.2)

**ecuación molecular** Ecuación química en la que la fórmula de cada sustancia se escribe sin considerar si se trata de un electrólito o un no electrólito. (Sección 4.2)

**ecuación química** Representación de una reacción química empleando las fórmulas químicas de los reactivos y productos; una ecuación química balanceada contiene el mismo número de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. (Sección 3.1)

**efecto de ion común** Desplazamiento de un equilibrio inducido por un ion común a las especies en equilibrio. Por ejemplo, la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  disminuye la solubilidad de la sal poco soluble  $\text{BaSO}_4$ , y la adición de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  reduce el porcentaje de ionización de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . (Sección 17.1)

**efecto quelato** La mayor constante de formación de los ligandos polidentados en comparación con los ligandos monodentados correspondientes. (Sección 24.2)

**efecto Tyndall** Dispersión de un haz de luz visible por las partículas de un coloide. (Sección 13.6)

**efusión** Escape de un gas a través de un orificio. (Sección 10.8)

**elastómero** Material que puede sufrir un cambio considerable de forma por estiramiento, flexión o compresión y recuperar su forma original al desaparecer la fuerza distorsionadora. (Sección 12.2)

**electrodo estándar de hidrógeno** Electrodo basado en la media reacción  $2\text{H}^+ (1 M) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 (1 \text{ atm})$ . El potencial estándar de electrodo del electrodo estándar de hidrógeno se define como 0 V. (Sección 20.4)

**electrólito** Solute que produce iones en disolución; una disolución electrolítica conduce la corriente eléctrica. (Sección 4.1)

**electrólito débil** Sustancia que se ioniza parcialmente en disolución. (Sección 4.1)

**electrólito fuerte** Sustancia que se ioniza totalmente en disolución; por ejemplo, ácidos fuertes, bases fuertes y la mayor parte de las sales. (Sección 4.1)

**electrometalurgia** Uso de electrólisis para reducir o refinar metales. (Sección 23.4)

**electrón** Partícula subatómica con carga negativa que está fuera del núcleo atómico; forma parte de todos los átomos. El electrón tiene una masa de  $1/1836$  la masa del protón. (Sección 2.3)

**electronegatividad** Una medida de la capacidad de un átomo que está unido a otro, para atraer electrones hacia sí. (Sección 8.4)

**electrones de valencia** Los electrones externos de un átomo; los que ocupan orbitales que no están ocupados en el gas noble más cercano que tiene menor número atómico. Los electrones de valencia son los que el átomo usa para formar enlaces. (Sección 6.8)

**electrones deslocalizados** Electrones que están repartidos entre varios átomos de una molécula en lugar de estar localizados entre dos átomos. (Sección 9.6)

**electrones internos** Los electrones que no están en la capa externa de un átomo. (Sección 6.8)

**electroquímica** Rama de la química que se ocupa de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. (Capítulo 20: Introducción)

**elemento** Sustancia que no puede separarse en sustancias más simples por medios químicos. (Secciones 1.1 y 1.2)

**elemento representativo (de grupo principal)** Elemento en el que los orbitales  $s$  y  $p$  están parcialmente ocupados. (Sección 6.9)

**elementos de los grupos principales** Elementos de los bloques  $s$  y  $p$  de la tabla periódica. (Sección 6.9)

**elementos de transición (metales de transición)** Elementos en los que los orbitales  $d$  están parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

**elementos metálicos (metales)** Elementos que suelen ser sólidos a temperatura ambiente, exhiben conductividad térmica y eléctrica elevadas y tienen aspecto lustroso. Casi todos los elementos de la tabla periódica son metales. (Sección 2.5)

**elementos no metálicos (no metales)** Elementos de la esquina superior derecha de la tabla periódica; los no metales difieren de los metales en sus propiedades físicas y químicas. (Sección 2.5)

**elementos transuránicos** Elementos que están después del uranio en la tabla periódica. (Sección 21.3)

**empaquetamiento compacto cúbico** Acomodo de empaquetamiento compacto en el que los átomos de la tercera capa del sólido no están directamente arriba de los de la primera capa. (Sección 11.7)

**empaquetamiento compacto hexagonal** Acomodo de empaquetamiento compacto en el que los átomos de la tercera capa de un sólido están directamente arriba de los de la primera capa. (Sección 11.7)

**enantiómeros** Dos moléculas de una sustancia quiral que son imágenes en el espejo una de la otra. Los enantiómeros no pueden superponerse. (Sección 24.4)

**energía** Capacidad para efectuar trabajo o transferir calor. (Sección 5.1)

**energía cinética** Energía que un objeto posee en virtud de su movimiento. (Sección 5.1)

**energía de activación ( $E_a$ )** La energía mínima que se requiere para iniciar una reacción química; la altura de la barrera de energía que se opone a la formación de los productos. (Sección 14.5)

**energía de apareamiento de espines** La energía necesaria para aparear un electrón con otro que ocupa un orbital. (Sección 24.6)

**energía de ionización** Energía requerida para extraer un electrón de un átomo gaseoso cuando éste está en su estado basal. (Sección 7.4)

**energía de red** Energía necesaria para separar totalmente los iones de un sólido iónico. (Sección 8.2)

**energía de unión nuclear** La energía necesaria para descomponer un núcleo atómico en los protones y neutrones que lo constituyen. (Sección 21.6)

**energía interna** La energía total que un sistema posee. Cuando un sistema sufre un cambio, el cambio de energía interna,  $\Delta E$ , se define como el calor,  $q$ , añadido al sistema más el trabajo,  $w$ , efectuado por el entorno sobre el sistema:  $\Delta E = q + w$ . (Sección 5.2)

**energía libre** (energía libre de Gibbs,  $G$ ) Función termodinámica de estado que proporciona un criterio de cambio espontáneo en términos de entalpía y entropía:  $G = H - TS$ . (Sección 19.6)

**energía libre de Gibbs** Función termodinámica de estado que combina la entalpía y la entropía en la forma  $G = H - TS$ . En el caso de un cambio que se efectúa a presión y temperatura constantes, el cambio de energía libre es  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . (Sección 19.6)

**energía libre estándar de formación** ( $\Delta G_f^\circ$ ) El cambio de energía libre asociado a la formación de una sustancia a partir de sus elementos en condiciones estándar. (Sección 19.6)

**energía potencial** Energía que un objeto posee como resultado de su composición o su posición con respecto a otro objeto. (Sección 5.1)

**energía renovable** Energía, como la solar, eólica e hidroeléctrica, que proviene de fuentes prácticamente inagotables. (Sección 5.8)

**enlace covalente** Enlace formado entre dos o más átomos al compartir electrones. (Sección 8.1)

**enlace covalente no polar** Enlace covalente en el que los electrones se comparten equitativamente. (Sección 8.4)

**enlace covalente polar** Enlace covalente en el que los electrones no se comparten equitativamente. (Sección 8.4)

**enlace iónico** Enlace entre iones con carga opuesta. Los iones se forman a partir de átomos por la transferencia de uno o más electrones. (Sección 8.1)

**enlace metálico** Enlace en el que los electrones de enlace tienen relativa libertad para moverse por toda la estructura tridimensional. (Sección 8.1)

**enlace peptídico** Enlace formado entre dos aminoácidos. (Sección 25.9)

**enlace pi ( $\pi$ )** Enlace covalente en el que la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de la línea que une a los átomos enlazados. (Sección 9.6)

**enlace químico** Fuerza de atracción intensa que existe entre los átomos de una molécula. (Sección 8.1)

**enlace sencillo** Enlace covalente en el que interviene un solo par de electrones. (Sección 8.3)

**enlace sigma ( $\sigma$ )** Enlace covalente en el que la densidad electrónica está concentrada en el eje internuclear. (Sección 9.6)

**enlaces cruzados** Enlaces entre cadenas de polímeros. (Sección 12.2)

**entalpía** Cantidad definida por la relación  $H = E + PV$ ; el cambio de entalpía,  $\Delta H$ , de una reacción que se efectúa a presión constante es el calor que se desprende o absorbe en la reacción:  $\Delta H = q_p$ . (Sección 5.3)

**entalpía (calor) de formación** El cambio de entalpía que acompaña a la formación de una sustancia a partir de las formas más estables de sus elementos componentes. (Sección 5.7)

**entalpía de enlace** El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , que se requiere para romper un enlace dado cuando la sustancia está en la fase gaseosa. (Sección 8.8)

**entalpía de reacción** El cambio de entalpía asociado a una reacción química. (Sección 5.4)

**entalpía estándar** ( $\Delta H^\circ$ ) El cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos están en su estado estándar. (Sección 5.7)

**entalpía estándar de formación** ( $\Delta H_f^\circ$ ) El cambio de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol de una sustancia a partir de sus elementos, estando todas las sustancias en su estado estándar. (Sección 5.7)

**entorno** En termodinámica, todo lo que está afuera del sistema que estudiamos. (Sección 5.1).

**entropía** Función termodinámica asociada al número de estados de energía equivalentes o acomodos espaciales distintos en los que puede hallarse un sistema. Es una función termodinámica de estado, lo que implica que, una vez que especificamos las condiciones de un sistema —es decir, la temperatura, la presión, etc.— la entropía queda definida. (Secciones 13.1 y 19.2)

**entropía molar estándar** ( $S^\circ$ ) El valor de entropía para un mol de una sustancia en su estado estándar. (Sección 19.4)

**enzima** Molécula de proteína que cataliza reacciones bioquímicas específicas. (Sección 14.7)

**equilibrio dinámico** Estado de balance en el que procesos opuestos se efectúan con la misma velocidad. (Sección 11.5)

**equilibrio heterogéneo** Equilibrio que se establece entre sustancias en dos o más fases distintas; por ejemplo, entre un gas y un sólido o entre un sólido y un líquido. (Sección 15.3)

**equilibrio homogéneo** Equilibrio que se establece entre reactivos y productos que están en la misma fase. (Sección 15.3)

**equilibrio químico** Estado de balance dinámico en el que la velocidad de formación de los productos de una reacción a partir de los reactivos es igual a la velocidad de formación de los reactivos a partir de los productos; en el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos se mantienen constantes. (Sección 4.1; Capítulo 15: Introducción)

**escala Celsius** Escala de temperatura en la que el agua se congela a  $0^\circ$  y ebulle a  $100^\circ$  en el nivel del mar. (Sección 1.4)

**escala Kelvin** Escala de temperatura absoluta; la unidad SI de temperatura es el kelvin. El cero en la escala Kelvin corresponde a  $-273.15^\circ\text{C}$ ; por tanto,  $\text{K} = ^\circ\text{C} + 273.15$ . (Sección 1.4)

**escoria** Mezcla de silicatos fundidos. Las escorias pueden ser ácidas o básicas, dependiendo de la acidez o basicidad del óxido añadido a la sílice. (Sección 23.2)

**esfera de coordinación** El ion metálico y los ligandos que lo rodean. (Sección 24.1)

**esmog fotoquímico** Mezcla compleja de sustancias indeseables que se produce por la acción de la luz solar sobre una atmósfera urbana contaminada con emisiones de automóviles. Los principales ingredientes son óxidos de nitrógeno y sustancias orgánicas, sobre todo olefinas y aldehídos. (Sección 18.4)

**espectro** Distribución de la energía radiante emitida o absorbida por un objeto, entre diversas longitudes de onda. (Sección 6.3)

**espectro continuo** Espectro que contiene radiación distribuida en todas las longitudes de onda. (Sección 6.3)

**espectro de absorción** La cantidad de luz absorbida por una muestra, en función de la longitud de onda. (Sección 24.5)

**espectro de líneas** Espectro que sólo contiene radiación de ciertas longitudes de onda específicas. (Sección 6.3)

**espectrómetro de masas** Instrumento empleado para medir las masas exactas y las cantidades relativas de los iones atómicos y moleculares. (Sección 2.4)

**espín electrónico** Propiedad del electrón que hace que se comporte como un diminuto imán. El electrón se comporta como si estuviera girando sobre su eje; el espín electrónico está cuantizado. (Sección 6.7)

**estado basal** El estado de más baja energía; el más estable. (Sección 6.3)

**estado de transición (complejo activado)** Acomodo específico de las moléculas de reactivo y producto en el punto de máxima energía del paso que determina la velocidad de una reacción. (Sección 14.5)

**estado excitado** Estado de más alta energía que el estado basal. (Sección 6.3)

**estados de la materia** Las tres formas en que encontramos la materia: sólido, líquido y gas. (Sección 1.2)

**estequiometría** Las relaciones entre las cantidades de reactivos y productos que intervienen en reacciones químicas. (Capítulo 3: Introducción)

**éster** Compuesto orgánico que tiene un grupo OR unido a un carbonilo; es el producto de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol. (Sección 25.6)

**estereoisómeros** Compuestos que tienen la misma fórmula y disposición de enlaces pero que difieren en el acomodo espacial de los átomos. (Sección 24.4)

**estratosfera** Región de la atmósfera que está inmediatamente arriba de la troposfera. (Sección 18.1)

**estructura de Lewis** Representación de los enlaces covalentes de una molécula que se dibuja empleando símbolos de Lewis. Los pares compartidos de electrones se representan con líneas, y los no compartidos, con pares de puntos. Sólo se muestran los electrones de la capa de valencia. (Sección 8.3)

**estructura electrónica** La disposición de los electrones de un átomo o molécula. (Capítulo 6: Introducción)

**estructura primaria** Sucesión de aminoácidos a lo largo de una cadena proteínica. (Sección 25.9)

**estructura secundaria** Forma en que una proteína está enrollada o estirada. (Sección 25.9)

**estructura terciaria** Forma general de una proteína grande; específicamente, la manera en que secciones de la proteína se pliegan o trenzan. (Sección 25.9)

**estructuras de resonancia** (formas de resonancia) Estructuras de Lewis individuales en las que dos o más estructuras de Lewis son

descripciones igualmente satisfactorias de una sola molécula. En tales casos, las estructuras de resonancia se "promedian" para dar una descripción correcta de la molécula real. (Sección 8.6)

**éter** Compuesto en el que dos grupos hidrocarbonados están unidos a un átomo de oxígeno. (Sección 25.5)

**exactitud** Una medida de qué tan cerca del valor correcto están las mediciones individuales. (Sección 1.5)

**expresión de la constante de equilibrio** La expresión que describe la relación entre las concentraciones (o presiones parciales) de las sustancias presentes en un sistema en el equilibrio. El numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de las sustancias en el lado de los productos de la ecuación, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación química. De manera análoga, el denominador contiene las concentraciones de las sustancias en el lado de los reactivos de la ecuación. (Sección 15.2)

**fem estándar**, también llamado **potencial estándar de celda** ( $E^\circ$ ) La fem de una celda cuando todos los reactivos están en condiciones estándar. (Sección 20.4)

**factor de conversión** Proporción que relaciona la misma cantidad en dos sistemas de unidades y sirve para convertir unidades de medición. (Sección 1.6)

**factor de frecuencia** ( $A$ ) Término de la ecuación de Arrhenius relacionado con la frecuencia de choques y la probabilidad de que los choques tengan la orientación correcta para que haya reacción. (Sección 14.5)

**faraday** Unidad de carga igual a la carga total de 1 mol de electrones:  $1 F = 96,500 C$ . (Sección 20.5)

**fase líquido-cristalina colestérica** Cristal líquido formado por moléculas planas, con forma de disco, que se alinean formando pilas de "discos" moleculares. (Sección 12.1)

**fase líquido-cristalina esméctica** Cristal líquido en el que las moléculas están alineadas en la dirección de sus ejes longitudinales y dispuestas en láminas, con los extremos de las moléculas alineados. Hay varios tipos de fases esmécticas. (Sección 12.1)

**fase líquido-cristalina nemática** Cristal líquido en el que las moléculas están alineadas en la misma dirección general, a lo largo de sus ejes longitudinales, pero los extremos de las moléculas no están alineados. (Sección 12.1)

**ferromagnetismo** Capacidad de algunas sustancias para magnetizarse de forma permanente. (Sección 23.7)

**fiisión** División de un núcleo grande en dos núcleos más pequeños. (Sección 21.6)

**fórmula empírica** (fórmula más simple) Fórmula química que indica los tipos de átomos y sus proporciones relativas en una sustancia. (Sección 2.6)

**fórmula estructural** Fórmula que muestra no sólo el número y la especie de los átomos de una molécula, sino también su acomodo. (Sección 2.6)

**fórmula molecular** Fórmula química que indica el número real de átomos de cada elemento que hay en una molécula de una sustancia. (Sección 2.6)

**fórmula química** Notación que utiliza símbolos químicos con subíndices numéricos para indicar las proporciones relativas de los átomos de los diferentes elementos que constituyen una sustancia. (Sección 2.6)

**fotodisociación** Ruptura de una molécula en dos o más fragmentos neutros como resultado de la absorción de luz. (Sección 18.2)

**fotoionización** Eliminación de un electrón de un átomo o molécula por absorción de luz. (Sección 18.2)

**fotón** El incremento más pequeño (un cuanto) de energía radiante; un fotón de luz con frecuencia  $\nu$  tiene una energía igual a  $h\nu$ . (Sección 6.2)

**fotosíntesis** Proceso que se efectúa en las hojas de las plantas y en el cual se usa energía luminosa para convertir dióxido de carbono y agua en carbohidratos y oxígeno. (Sección 24.2)

**fracción molar** Proporción del número de moles de un componente en una mezcla al total de moles de todos los componentes; se abrevia  $X$ , con un subíndice que identifica al componente. (Sección 10.6)

**frecuencia** Número de veces que una longitud de onda entera pasa por un punto dado en un segundo. (Sección 6.1)

**fuerza** Un empuje o un tirón. (Sección 5.1)

**fuerza dipolo-dipolo** La fuerza que existe entre moléculas polares. (Sección 11.2)

**fuerza electromotriz (fem)** Medida de la fuerza impulsora, o *presión eléctrica*, que hace que se efectúe una reacción electroquímica. La fuerza electromotriz se mide en volts:  $1 V = 1 J/C$ . También se llama potencial de celda. (Sección 20.4)

**fuerza ion-dipolo** Fuerza que existe entre un ion y una molécula polar neutra que posee un momento dipolar permanente. (Sección 11.2)

**fuerzas de dispersión de London** Fuerzas intermoleculares resultado de las atracciones entre dipolos inducidos. (Sección 11.2)

**fuerzas intermoleculares** Fuerzas de atracción a corta distancia que operan entre las partículas que constituyen las unidades de una sustancia líquida o sólida. Estas mismas fuerzas hacen que los gases se licuen o solidifiquen a temperaturas bajas y presiones altas. (Capítulo 11: Introducción)

**función de estado** Propiedad de un sistema determinada por el estado o condición del sistema y no por cómo llegó a ese estado; su valor es fijo cuando se especifican temperatura, presión, composición y forma física;  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $E$  y  $H$  son funciones de estado. (Sección 5.2)

**función de onda** Descripción matemática de un estado permitido de energía de un electrón (un orbital) en el modelo del átomo según la mecánica cuántica; por lo regular se representa con la letra griega  $\psi$ . (Sección 6.5)

**fundición** Proceso por el que los materiales fundidos formados en el curso de las reacciones químicas se separan en dos o más capas. Por ejemplo, las capas podrían ser escoria y metal fundido. (Sección 23.2)

**fusión** Unión de dos núcleos ligeros para formar uno más pesado. (Sección 21.6)

**gas** Materia que no tiene volumen ni forma fijos; adopta el volumen y la forma de su recipiente. (Sección 1.2)

**gas ideal** Gas hipotético cuyo comportamiento en términos de presión, volumen y temperatura se describe perfectamente con la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

**gas natural** Mezcla natural de hidrocarburos gaseosos; compuestos que contienen hidrógeno y carbono. (Sección 5.8)

**gases nobles** Miembros del grupo 8A de la tabla periódica. (Sección 7.8)

**geometría de dominios de electrones** La disposición tridimensional de los dominios de electrones en torno a un átomo, según el modelo RPECV. (Sección 9.2)

**geometría molecular** Acomodo de los átomos de una molécula en el espacio. (Sección 9.2)

**glucógeno** Nombre general dado a un grupo de polisacáridos de la glucosa que los mamíferos sintetizan y usan para almacenar energía de carbohidratos. (Sección 25.10)

**glucosa** Polihidroxialdehído con la fórmula  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ ; es el más importante de los monosacáridos. (Sección 25.10)

**gray** (Gy) Unidad SI de dosis de radiación; corresponde a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de tejido;  $1 Gy = 100 rads$ . (Sección 21.9)

**grupo** Elementos que están en la misma columna de la tabla periódica; los elementos del mismo grupo o familia exhiben semejanzas en su comportamiento químico. (Sección 2.5)

**grupo alquilo** Grupo que se forma eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano. (Sección 25.3)

**grupo carbonilo** El doble enlace  $C=O$ , un rasgo característico de varios grupos funcionales orgánicos, como las cetonas y los aldehídos. (Sección 25.6)

**grupo funcional** Átomo o grupo de átomos que imparte propiedades químicas características a un compuesto orgánico. (Sección 25.1)

**halógenos** Miembros del grupo 7A de la tabla periódica. (Sección 7.8)

**hélice alfa** ( $\alpha$ ) Estructura proteínica en la que la proteína se enrolla en forma de hélice, con puentes de hidrógeno entre grupos  $C=O$  y  $N-H$  de vueltas adyacentes. (Sección 25.9)

**hemoglobina** Proteína que contiene hierro y se encarga de transportar oxígeno en la sangre. (Sección 18.4)

**hibridación** Mezcla de diferentes tipos de orbitales atómicos para producir un conjunto de orbitales híbridos equivalentes. (Sección 9.5)

**hidratación** Solvatación cuando el disolvente es agua. (Sección 13.1)

**hidrocarburos** Compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno. (Sección 2.9)

**hidrocarburos aromáticos** Compuestos hidrocarbonados que contienen un acomodo plano cíclico de átomos de carbono unidos por enlaces  $\sigma$  y por enlaces  $\pi$  deslocalizados. (Sección 25.2)

**hidrofílico** Que atrae el agua. (Sección 13.6)

**hidrofóbico** Que repele el agua. (Sección 13.6)

**hidrólisis** Reacción con agua. Cuando un catión o un anión reacciona con agua, el pH se altera. (Sección 16.9)

**hidrometalurgia** Procesos químicos acuosos para recuperar un metal de una mena. (Sección 23.3)

**hidruros iónicos** Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales alcalinos y los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba); estos compuestos contienen el ion hidruro,  $H^-$ . (Sección 22.2)

**hidruros metálicos** Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición; estos compuestos contienen el ion hidruro,  $H^-$ . (Sección 22.2)

**hidruros moleculares** Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con no metales y metaloides. (Sección 22.2)

**hipótesis** Explicación tentativa de una serie de observaciones o de una ley natural. (Sección 1.3)

**hipótesis de Avogadro** Volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas. (Sección 10.3)

**hulla o carbón mineral** Sólido natural que contiene hidrocarburos de alto peso molecular, así como compuestos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno. (Sección 5.8)

**indicador** Sustancia que se añade a una disolución para que manifieste, mediante un cambio de color, el punto en el que el soluto añadido ha reaccionado con todo el soluto presente en una disolución. (Sección 4.6)

**intercambio iónico** Proceso en el que iones en disolución sustituyen a otros iones que estaban sujetos a la superficie de una resina de intercambio iónico; el intercambio de un catión de agua dura, como  $Ca^{2+}$ , por un catión de agua blanda, como  $Na^+$ , sirve para ablandar el agua. (Sección 18.6)

**interhalógenos** Compuestos que se forman con dos halógenos distintos. Son ejemplos  $IBr$  y  $BrF_3$ . (Sección 22.4)

**intermediario** Sustancia que se forma en un paso elemental de un mecanismo de varios pasos y se consume en otro; no es ni un reactivo ni un producto final de la reacción global. (Sección 14.6)

**ion** Átomo o grupo de átomos (ion poliatómico) que tiene carga eléctrica; los iones pueden tener carga positiva o negativa, dependiendo de si los átomos pierden o ganan electrones, respectivamente. (Sección 2.7)

**ion complejo (complejo)** Conjunto de un ion metálico y las bases de Lewis (ligandos) unidas a él. (Secciones 17.5 y 24.1)

**ion hidronio** ( $H_3O^+$ ) La forma predominante del protón en disolución acuosa. (Sección 16.2)

**ion hidruro** Ion formado por la adición de un electrón a un átomo de hidrógeno:  $H^-$ . (Sección 7.7)

**ion poliatómico** Grupo de dos o más átomos que posee carga eléctrica. (Sección 2.7)

**iones espectadores** Iones que no cambian durante una reacción y aparecen en ambos miembros de la ecuación iónica completa. (Sección 4.2)

**isómeros** Compuestos cuyas moléculas tienen la misma composición total pero diferente estructura. (Sección 24.4)

**isómeros de enlace** Isómeros estructurales de compuestos de coordinación en los que un ligando difiere en la forma de unirse al ion metálico. (Sección 24.4)

**isómeros de esfera de coordinación** Isóme-

ros estructurales de compuestos de coordinación en los que difieren los ligandos dentro de la esfera de coordinación. (Sección 24.4)

**isómeros estructurales** Compuestos que poseen la misma fórmula pero difieren en la disposición de enlace de los átomos. (Sección 24.4)

**isómeros geométricos** Compuestos que tienen el mismo número y tipo de átomos y los mismos enlaces químicos pero diferentes acomodos espaciales de esos átomos y enlaces. (Secciones 24.4 y 25.4)

**isómeros ópticos** Estereoisómeros en los que las dos formas del compuesto son imágenes especulares que no se pueden superponer. (Sección 24.4)

**isótopos** Átomos del mismo elemento que contienen diferente número de neutrones y por tanto tienen diferente masa. (Sección 2.3)

**joule (J)** Unidad del SI (Sistema Internacional) de energía,  $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ . Una unidad relacionada es la caloría:  $4.184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$ . (Sección 5.1)

**lantánido** (tierra rara) Elemento en el que la subcapa  $4f$  sólo está ocupada parcialmente. (Sección 6.8)

**levorrotatorio**, o meramente *levo* o *l* Término empleado para caracterizar una molécula quiral que hace girar hacia la izquierda (en el sentido contrario al del giro de las manecillas del reloj) el plano de polarización de la luz polarizada plana. (Sección 24.4)

**ley científica** Expresión verbal concisa o ecuación matemática que resume una amplia variedad de observaciones y experiencias. (Sección 1.3)

**ley de acción de masas** Reglas para expresar la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de los reactivos y los productos, según la ecuación química balanceada de la reacción. (Sección 15.2)

**ley de Avogadro** El volumen de un gas a temperatura y presión constantes es directamente proporcional a la cantidad del gas. (Sección 10.3)

**ley de Beer** La luz absorbida por una sustancia ( $A$ ) es igual al producto de su constante de absorción molar ( $a$ ), la longitud de la trayectoria que atraviesa la luz ( $b$ ) y la concentración molar de la sustancia ( $c$ ):  $A = abc$ . (Sección 14.2)

**ley de Boyle** A temperatura constante, el producto del volumen y la presión de una cantidad dada de gas es constante. (Sección 10.3)

**ley de Charles** A presión constante, el volumen de una cantidad dada de gas es proporcional a su temperatura absoluta. (Sección 10.3)

**ley de Dalton de las presiones parciales** La presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera presente solo. (Sección 10.6)

**ley de Graham** La velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular. (Sección 10.8)

**ley de Henry** La concentración de un gas en una disolución,  $C_g$ , es proporcional a la presión del gas sobre la disolución:  $C_g = kP_g$ . (Sección 13.3)

**ley de Hess** El calor desprendido en un proceso dado se puede expresar como la suma de los calores de varios procesos que, al su-

marse, dan el proceso que interesa. (Sección 5.6)

**ley de la composición constante** La composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma, sea cual sea su origen; también se denomina **ley de las proporciones definidas**. (Sección 1.2)

**ley de la conservación de la masa** La masa total de los productos de una reacción química es igual a la masa total de los reactivos, de modo que la masa se mantiene constante durante la reacción. (Sección 3.1)

**ley de las proporciones definidas** La composición elemental de una sustancia pura siempre es la misma, sea cual sea su origen; también se denomina **ley de la composición constante**. (Sección 1.2)

**ley de Raoult** La presión parcial de un disolvente sobre una disolución,  $P_A$ , está dada por la presión de vapor del disolvente puro,  $P_A^\circ$  multiplicado por la fracción molar del disolvente en la disolución,  $X_A$ :  $P_A = X_A P_A^\circ$ . (Sección 13.5)

**ley de velocidad** Ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos (y a veces también de los productos). (Sección 14.3)

**ligando** Ion o molécula que se coordina con un átomo o ion metálico para formar un complejo. (Sección 24.1)

**ligando bidentado** Ligando en el que dos átomos coordinantes están unidos a un metal. (Sección 24.2)

**ligando monodentado** Ligando que se une al ion metálico a través de un solo átomo donante. Ocupa una posición en la esfera de coordinación. (Sección 24.2)

**ligando polidentado** Ligando en el que dos o más átomos donantes pueden coordinarse con el mismo ion metálico. (Sección 24.2)

**líquido** Materia que tiene volumen definido pero ninguna forma específica. (Sección 1.2)

**líquidos inmiscibles** Líquidos que no se mezclan. (Sección 13.3)

**litósfera** Porción del entorno que consiste en la Tierra sólida. (Sección 23.1)

**lixiviación** Disolución selectiva de un mineral deseado haciendo pasar una disolución de reactivo acuoso a través de una mena. (Sección 23.3)

**longitud de enlace** La distancia entre los centros de dos átomos enlazados. (Sección 8.8)

**longitud de onda** La distancia entre puntos idénticos de ondas sucesivas. (Sección 6.1)

**lluvia ácida** Agua de lluvia que se ha vuelto demasiado ácida debido a la absorción de óxidos contaminantes, sobre todo  $SO_3$ , producidos por las actividades humanas. (Sección 18.4)

**masa** Medida de la cantidad de material de un objeto. Mide la resistencia que un objeto opone a ser movido. La unidad en el SI (Sistema Internacional) de la masa es el kilogramo. (Sección 1.4)

**masa crítica** La cantidad de material fisiónable necesaria para mantener una reacción en cadena. (Sección 21.7)

**masa molar** La masa de 1 mol de una sustancia en gramos; es numéricamente igual al

peso formular en unidades de masa atómica. (Sección 3.4)

**masa supercrítica** Cantidad de material fisionable mayor que la masa crítica. (Sección 21.7)

**materia** Todo lo que ocupa espacio y tiene masa; el material físico del Universo. (Sección 1.1)

**mecanismo de reacción** Representación o modelo detallado de cómo sucede una reacción; es decir, el orden en que se rompen y forman enlaces y los cambios en las posiciones relativas de los átomos a medida que la reacción avanza. (Sección 14.6)

**media reacción** Ecuación de una oxidación o bien una reducción que muestra explícitamente los electrones que intervienen [por ejemplo,  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ ]. (Sección 20.2)

**mena** Fuente de un elemento o mineral deseado; por lo regular contiene grandes cantidades de otros materiales, como arena y arcilla. (Sección 23.1)

**metales alcalinos** Miembros del grupo 1A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

**metales alcalinotérreos** Miembros del grupo 2A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

**metales del bloque *f*** Elementos lantánidos y actínidos en los que los orbitales  $4f$  o  $5f$  están parcialmente ocupados. (Sección 6.9)

**metaloides** Elementos que están en la diagonal que separa los metales de los no metales, en la tabla periódica; las propiedades de los metaloides son intermedias entre las de los metales y los no metales. (Sección 2.5)

**metalurgia** Ciencia que se ocupa de la extracción de metales de sus fuentes naturales mediante una combinación de procesos químicos y físicos. También se ocupa de las propiedades y estructuras de los metales y las aleaciones. (Sección 23.1)

**método científico** Proceso general de adelantar los conocimientos científicos efectuando observaciones experimentales y formulando leyes, hipótesis y teorías. (Sección 1.3)

**mezcla** Combinación de dos o más sustancias, en la que cada sustancia conserva su identidad química. (Sección 1.2)

**mezcla racémica** Mezcla con cantidades iguales de las formas dextrorrotatoria y levorrotatoria de una molécula quiral. Las mezclas racémicas no giran la luz polarizada. (Sección 24.4)

**mineral** Sustancia sólida inorgánica, presente en la Naturaleza, como el carbonato de calcio, que se encuentra en forma de calcita. (Sección 23.1)

**miscibles** Líquidos que se mezclan en todas las proporciones. (Sección 13.3)

**modelo de cerradura y llave** Modelo de la acción enzimática en el que se imagina que la molécula de sustrato embona de forma más o menos específica en el sitio activo de la enzima. Se supone que, al unirse al sitio activo, el sustrato se activa de alguna manera para la reacción. (Sección 14.7)

**modelo de choques** Teoría basada en la idea de que las moléculas deben chocar para reaccionar; explica los factores que influyen en las velocidades de reacción en términos de la

frecuencia de choques, el número de choques cuya energía excede la energía de activación y la probabilidad de que los choques se den con la orientación adecuada. (Sección 14.5)

**modelo de repulsión de pares de electrones de capa de valencia (RPECV)** Modelo que explica el acomodo geométrico de los pares compartidos y no compartidos de electrones en torno a un átomo central, en términos de las repulsiones entre pares de electrones. (Sección 9.2)

**mol** Un número de Avogadro de objetos (es decir,  $6.022 \times 10^{23}$ ); por ejemplo, un mol de  $\text{H}_2\text{O}$  contiene  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . (Sección 3.4)

**molalidad** Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por kilogramo de disolvente; se abrevia *m*. (Sección 13.4)

**molaridad** Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por litro de disolución; se abrevia *M*. (Sección 4.5)

**molécula** Combinación química de dos o más átomos. (Secciones 1.1 y 2.6)

**molécula diatómica** Molécula formada por sólo dos átomos. (Sección 2.6)

**molécula polar** Molécula que posee un momento dipolar distinto de cero. (Sección 8.4)

**molecularidad** Número de moléculas que participan como reactivos en una reacción elemental. (Sección 14.6)

**momento dipolar** Medida de la separación entre las cargas positiva y negativa de una molécula polar. (Sección 8.4)

**monómeros** Moléculas con bajo peso molecular que se pueden encadenar (polimerizar) para formar un polímero. (Sección 12.2)

**monosacárido** Azúcar simple; por lo regular contiene seis átomos de carbono. La unión de unidades de monosacárido por reacciones de condensación da origen a los polisacáridos. (Sección 25.10)

**movimiento de traslación** Movimiento en el que toda una molécula se desplaza en una dirección definida. (Sección 19.3)

**movimiento de vibración** Movimiento de los átomos dentro de una molécula, en el que se acercan y alejan periódicamente unos de otros. (Sección 19.3)

**movimiento rotacional** Movimiento de una molécula similar al giro de un trompo. (Sección 19.3)

**múltiples enlaces** Enlaces en los que intervienen dos o más pares de electrones. (Sección 8.3)

**negro de carbón** Forma microcristalina del carbono. (Sección 22.9)

**neutrón** Partícula eléctricamente neutra presente en el núcleo de los átomos; tiene aproximadamente la misma masa que el protón. (Sección 2.3)

**no electrólito** Sustancia que no se ioniza en agua y, por tanto, produce una disolución que no conduce la electricidad. (Sección 4.1)

**nodo** Lugar geométrico de los puntos de un átomo en los que la densidad electrónica es cero. Por ejemplo, el nodo de un orbital  $2s$  es una superficie esférica. (Sección 6.6)

**nomenclatura química** Reglas empleadas para nombrar sustancias. (Sección 2.8)

**núcleo** La porción con carga positiva de un átomo; es muy pequeña y densa y está constituida por protones y neutrones. (Sección 2.2)

**nucleón** Partícula presente en el núcleo de un átomo. (Sección 21.1)

**nucleótido** Compuesto formado por una molécula de ácido fosfórico, una molécula de azúcar y una base nitrogenada orgánica. Los nucleótidos forman polímeros lineales llamados ADN y ARN, que intervienen en la síntesis de proteínas y en la reproducción celular. (Sección 25.11)

**núclido** Núcleo de un isótopo específico de un elemento. (Sección 2.3)

**número atómico** El número de protones en el núcleo del átomo de un elemento. (Sección 2.3)

**número cuántico magnético de espín ( $m_s$ )** Número cuántico asociado al espín del electrón; puede tener valores de  $+\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ . (Sección 6.7)

**número de Avogadro** El número de átomos de  $^{12}\text{C}$  en exactamente 12 g de  $^{12}\text{C}$ ; es igual a  $6.022 \times 10^{23}$ . (Sección 3.4)

**número de coordinación** El número de átomos adyacentes a los que un átomo está unido directamente. En un complejo, el número de coordinación del ion metálico es el número de átomos donantes a los que está unido. (Secciones 11.7 y 24.1)

**número de masa** Suma del número de protones y de neutrones en el núcleo de un átomo dado. (Sección 2.3)

**número de oxidación** (estado de oxidación) Entero positivo o negativo que se asigna a un elemento de una molécula o ion con base en una serie de reglas formales; hasta cierto punto, refleja el carácter positivo o negativo de ese átomo. (Sección 4.4)

**números mágicos** Números de protones y neutrones que dan lugar a núcleos muy estables. (Sección 21.2)

**ondas de materia** Término empleado para describir las características ondulatorias de una partícula. (Sección 6.4)

**ópticamente activo** Que puede girar el plano de la luz polarizada. (Sección 24.4)

**orbital** Estado permitido de energía de un electrón en el modelo del átomo según la mecánica cuántica; también se usa este término para describir la distribución espacial del electrón. Un orbital está definido por los valores de tres números cuánticos,  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ . (Sección 6.5)

**orbital híbrido** Orbital que es resultado de la mezcla de diferentes tipos de orbitales atómicos del mismo átomo. Por ejemplo, un orbital híbrido  $sp^3$  es resultado de la mezcla (hibridación) de un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$ . (Sección 9.5)

**orbital molecular** Estado permitido de un electrón en una molécula. Según la teoría de los orbitales moleculares, un orbital molecular es totalmente análogo a un orbital atómico, que es un estado permitido de un electrón en un átomo. Los orbitales moleculares se pueden clasificar como  $\sigma$  o  $\pi$ , dependiendo de la disposición de la densidad electrónica respecto al eje internuclear. (Sección 9.7)

**orbital molecular de antienlace** Orbital molecular en el que la densidad de electrones está concentrada afuera de la región entre los

dos núcleos de los átomos unidos. Tales orbitales, designados  $\sigma^*$  o  $\pi^*$ , son menos estables (tienen mayor energía) que los orbitales moleculares de enlace. (Sección 9.7)

**orbital molecular de enlace** Orbital molecular en el que la densidad electrónica está concentrada en la región internuclear. La energía de un orbital molecular de enlace es más baja que la de los orbitales atómicos individuales a partir de los cuales se forma. (Sección 9.7)

**orbital molecular pi ( $\pi$ )** Orbital molecular que concentra la densidad electrónica en los dos opuestos de una línea que pasa por los dos núcleos. (Sección 9.8)

**orbital molecular sigma ( $\sigma$ )** Orbital molecular que centra la densidad electrónica en torno a una línea imaginaria que pasa por dos núcleos. (Sección 9.7)

**orbitales de valencia** Orbitales que contienen los electrones de la capa externa de un átomo. (Capítulo 7: Introducción)

**orden de enlace** El número de pares enlazantes de electrones compartidos por dos átomos menos el número de pares antienlazantes de electrones: orden de enlace = (número de electrones enlazantes - número de electrones antienlazantes). (Sección 9.7)

**orden de reacción** La potencia a la que se eleva la concentración de un reactivo en una ecuación de velocidad de reacción. (Sección 14.3)

**orden general de reacción** La suma de los órdenes de reacción de todos los reactivos que aparecen en la expresión de velocidad. (Sección 14.3)

**ósmosis** Movimiento neto de disolvente a través de una membrana semipermeable, hacia la disolución que tiene mayor concentración de soluto. (Sección 13.5)

**ósmosis inversa** Proceso en el que moléculas de agua atraviesan, por la acción de una presión elevada, una membrana semipermeable, de la disolución más concentrada a la menos concentrada. (Sección 18.5)

**oxiácido** Compuesto en el que uno o más grupos OH, y posiblemente otros átomos de oxígeno, están unidos a un átomo central. (Sección 16.10)

**oxianión** Ion poliatómico que contiene uno o más átomos de oxígeno. (Sección 2.8)

**oxidación** Proceso en el que una sustancia pierde uno o más electrones. (Sección 4.4)

**óxido ácido (anhídrido ácido)** Óxido que reacciona con una base para formar una sal o bien con agua para formar un ácido. (Sección 22.5)

**óxido básico (anhídrido básico)** Óxido que reacciona con agua para formar una base o bien reacciona con un ácido para formar una sal y agua. (Sección 22.5)

**ozono**  $O_3$ , un alótropo del oxígeno. (Sección 7.8)

**par ácido-base conjugado** Un ácido y una base, como  $H_2O$  y  $OH^-$ , que difieren sólo en la presencia o ausencia de un protón. (Sección 16.2)

**par enlazante** En una estructura de Lewis, es el par de electrones compartido por dos átomos. (Sección 9.2)

**par no enlazante** En una estructura de Le-

wis, par de electrones asignado exclusivamente a un átomo; también se denomina par solitario. (Sección 9.2)

**paramagnetismo** Propiedad que una sustancia posee si contiene uno o más electrones no apareados. Una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético. (Sección 9.8)

**partes por billón (ppb)** Forma de expresar la concentración de una disolución en gramos de soluto por  $10^9$  (un billón estadounidense) gramos de disolución; equivale a microgramos de soluto por litro de disolución en el caso de disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

**partes por millón (ppm)** Forma de expresar la concentración de una disolución en gramos de soluto por  $10^6$  (un millón) gramos de disolución; equivale a miligramos de soluto por litro de disolución en el caso de disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

**partículas alfa** Partículas idénticas a los núcleos de helio-4, consistentes en dos protones y dos neutrones; símbolo  ${}^4_2\text{He}$  o  ${}^4_2\alpha$ . (Sección 21.1)

**partículas beta** Electrones de alta energía emitidos por el núcleo; símbolo  ${}^0_{-1}e$ . (Sección 21.1)

**partículas subatómicas** Partículas como los protones, neutrones y electrones, que son más pequeñas que un átomo. (Sección 2.2)

**pascal (Pa)** Unidad en el SI de presión:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ . (Sección 10.2)

**paso determinante de la velocidad** El paso elemental más lento de un mecanismo de reacción. (Sección 14.6)

**pasos elementales** Procesos de una reacción química que se dan en una sola etapa o paso. (Sección 14.6)

**película delgada** Película depositada sobre un sustrato para decorarlo o protegerlo contra ataques químicos, o para mejorar alguna propiedad deseable, como reflectividad, conductividad eléctrica, color o dureza. (Sección 12.6)

**peso atómico** La masa media de los átomos de un elemento en unidades de masa atómica (uma); es numéricamente igual a la masa en gramos de 1 mol del elemento. (Sección 2.4)

**peso formular** Masa del conjunto de átomos representado por una fórmula química. Por ejemplo, el peso formular del  $\text{NO}_2$  (46.0 uma) es la suma de las masas de un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno. (Sección 3.3)

**peso molecular** Masa del conjunto de átomos representados por la fórmula química de una molécula. (Sección 3.3)

**petróleo** Líquido combustible natural constituido por cientos de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos. (Sección 5.8).

**pH** Logaritmo negativo en base 10 de la concentración de ion hidrógeno:  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ . (Sección 16.4)

**pirometalurgia** Proceso por el que un mineral de una mena se convierte, por la acción del calor, de una forma química a otra y finalmente en el metal libre. (Sección 23.2)

**plástico** Material que puede moldearse por aplicación de calor y presión. (Sección 12.2)

**plástico termofijo** Plástico que, una vez

moldeado, no puede volverse a moldear fácilmente por la aplicación de calor y presión. (Sección 12.2)

**polaridad de enlace** Medida de qué tan equitativamente se comparten los electrones entre los dos átomos que forman un enlace químico. (Sección 8.4)

**polarizabilidad** Facilidad con que la nube de electrones de un átomo o molécula se distorsiona por una influencia externa, dando lugar a un momento dipolar. (Sección 11.2)

**polimerización por adición** Polimerización que se efectúa por el acoplamiento de monómeros, sin que se formen otros productos en la reacción. (Sección 12.2)

**polimerización por condensación** Polimerización en la que las moléculas se unen mediante reacciones de condensación. (Sección 12.2)

**polímero** Molécula de alta masa molecular, formada por el encadenamiento, o polimerización, de un gran número de moléculas de baja masa molecular. Las moléculas individuales que forman el polímero se llaman monómeros. (Sección 12.2)

**polipéptido** Polímero de aminoácidos, que forman las proteínas. (Sección 25.9)

**polisacárido** Sustancia formada por varias unidades de monosacárido encadenadas. (Sección 25.10)

**porcentaje en masa** Número de gramos de soluto en 100 g de disolución. (Sección 13.4)

**porfirina** Complejo derivado de la molécula de porfina. (Sección 24.2)

**positrón** Partícula que tiene la misma masa que el electrón pero carga positiva; su símbolo es  ${}^0_1e$ . (Sección 21.1)

**potencial de celda** Medida de la fuerza impulsora ("presión eléctrica") de una reacción electroquímica; se mide en volts:  $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$ . También se denomina fuerza electromotriz. (Sección 20.4)

**potencial estándar de reducción ( $E_{\text{red}}^\circ$ )** El potencial de una media reacción de reducción en condiciones estándar, medido relativo al electrodo estándar de hidrógeno. Se denomina también **potencial estándar de electrodo**. (Sección 20.4)

**precipitado** Sustancia insoluble que se forma en una disolución y se separa de ella. (Sección 4.2)

**precisión** Qué tan cerca están unas de otras varias mediciones de la misma cantidad; la reproducibilidad de una medición. (Sección 1.5)

**presión** Medida de la fuerza ejercida sobre una unidad de área. En química, la presión suele expresarse en unidades de atmósferas (atm) o torr;  $760 \text{ torr} = 1 \text{ atm}$ ; en unidades en el SI, la presión se expresa en pascales (Pa). (Sección 10.2)

**presión atmosférica estándar** Se define como  $760 \text{ torr}$  o, en unidades SI,  $101.325 \text{ kPa}$ . (Sección 10.2)

**presión crítica** La presión a la que un gas a su temperatura crítica pasa al estado líquido. (Sección 11.4)

**presión de vapor** Presión ejercida por un vapor en equilibrio con su fase líquida o sólida. (Sección 11.5)

**presión osmótica** La presión que es preciso

aplicar a una disolución para detener la ósmosis desde el disolvente puro hacia la disolución. (Sección 13.5)

**presión parcial** La presión ejercida por un gas dado en una mezcla. (Sección 10.6)

**primera ley de la termodinámica** Expresión de nuestra experiencia en el sentido de que la energía se conserva en todos los procesos. Podemos expresar esta ley de muchas maneras. Una de las más útiles es que el cambio de energía interna,  $\Delta E$ , de un sistema en cualquier proceso es igual al calor,  $q$ , añadido al sistema más el trabajo,  $w$ , efectuado por el entorno sobre el sistema:  $\Delta E = q + w$ . (Sección 5.2)

**principio de exclusión de Pauli** Regla que dice: en un átomo no es posible que dos electrones tengan sus cuatro números cuánticos ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ ) iguales. Como consecuencia de este principio, no puede haber más de dos electrones en cualquier orbital atómico. (Sección 6.7)

**principio de incertidumbre** Existe una incertidumbre inherente en la precisión con que podemos especificar simultáneamente la posición y la trayectoria (momentum) de una partícula. Esta incertidumbre es importante sólo en el caso de partículas muy pequeñas, como los electrones. (Sección 6.4)

**principio de Le Châtelier** Cuando perturbamos un sistema en equilibrio químico, las concentraciones de los reactivos y productos se desplazan a modo de anular parcialmente los efectos de la perturbación. (Sección 15.6)

**proceso Bayer** Procedimiento hidrometalúrgico para purificar bauxita en la recuperación de aluminio de menas que contienen bauxita. (Sección 23.3)

**proceso cal-carbonato (soda-cal)** Método para eliminar iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  del agua para reducir la dureza de ésta. Las sustancias que se añaden al agua son "cal",  $CaO$  [o "cal apagada",  $Ca(OH)_2$ ] y carbonato de sodio,  $Na_2CO_3$ , en cantidades que dependen de las concentraciones de los iones indeseables. (Sección 18.6)

**proceso endotérmico** Proceso en el que un sistema absorbe calor de su entorno. (Sección 5.2)

**proceso espontáneo** Proceso que puede proceder en una dirección dada, tal como se escribe o describe, sin tener que ser impulsado por una fuente externa de energía. Un proceso puede ser espontáneo aunque sea muy lento. (Sección 19.1)

**proceso exotérmico** Proceso en el que un sistema desprende calor hacia su entorno. (Sección 5.2)

**proceso Haber** Sistema de catalizador y condiciones de temperatura y presión desarrollados por Fritz Haber y sus colaboradores para la formación de  $NH_3$  a partir de  $H_2$  y  $N_2$ . (Sección 15.1)

**proceso Hall** Proceso empleado para obtener aluminio por electrólisis de  $Al_2O_3$  disuelto en criolita fundida,  $Na_3AlF_6$ . (Sección 23.4)

**proceso irreversible** Proceso que no puede revertirse, de modo que una parte de su potencial para efectuar trabajo se disipa en forma de calor. En la práctica, todos los procesos

espontáneos son irreversibles. (Sección 19.1)

**proceso Ostwald** Proceso industrial para producir ácido nítrico a partir de amoníaco. El  $NH_3$  se oxida catalíticamente con  $O_2$  para formar  $NO$ ; el  $NO$  en el aire se oxida a  $NO_2$ ; se forma  $HNO_3$  en una reacción de desproporción (dismutación) cuando el  $NO_2$  se disuelve en agua. (Sección 22.7)

**proceso reversible** Proceso que puede ir y regresar de un estado a otro siguiendo exactamente la misma trayectoria; un proceso en equilibrio es reversible porque se le puede revertir con una modificación infinitesimal de una variable, como la temperatura. (Sección 19.1)

**proceso sol-gel** Proceso en el que se producen partículas extremadamente pequeñas (0.003 a 0.1  $\mu m$  de diámetro) y de tamaño uniforme en una serie de pasos químicos seguidos de calentamiento controlado. (Sección 12.4)

**producto** Sustancia producida en una reacción química; aparece a la derecha de la flecha en una ecuación química. (Sección 3.1)

**propiedad extensiva** Propiedad que depende de la cantidad de material considerada; por ejemplo, masa o volumen. (Sección 1.3)

**propiedad intensiva** Propiedad que no depende de la cantidad de material considerada; por ejemplo, la densidad. (Sección 1.3)

**propiedades coligativas** Las propiedades de un disolvente (disminución de la presión de vapor, abatimiento del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, presión osmótica) que dependen de la concentración total de partículas de soluto presentes. (Sección 13.5)

**propiedades físicas** Propiedades que pueden medirse sin alterar la composición de una sustancia; por ejemplo, color y punto de fusión. (Sección 1.3)

**propiedades químicas** Propiedades que describen la composición y reactividad de una sustancia; cómo la sustancia se convierte en otras sustancias. (Sección 1.3)

**protección catódica** Forma de proteger un metal contra la corrosión convirtiéndolo en el cátodo de una celda voltaica. Esto puede lograrse pegándole un metal de más fácil oxidación, que actúa como ánodo, al metal que se desea proteger. (Sección 20.8)

**proteína** Biopolímero constituido por aminoácidos. (Sección 25.9)

**protio** El isótopo más común del hidrógeno. (Sección 22.2)

**protón** Partícula subatómica con carga positiva que se encuentra en el núcleo del átomo. (Sección 2.3)

**puentes de hidrógeno** Enlaces resultado de atracciones intermoleculares entre moléculas que contienen hidrógeno unido a un elemento electronegativo, principalmente oxígeno, nitrógeno o flúor. (Sección 11.2)

**punto de equivalencia** En una titulación, el punto en el que el soluto añadido ya reaccionó totalmente con el soluto presente en la disolución. (Sección 4.6)

**punto normal de ebullición** El punto de ebullición a 1 atm de presión. (Sección 11.5)

**punto normal de fusión** El punto de fusión

a 1 atm de presión. (Sección 11.6)

**punto triple** Temperatura en la que las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten en equilibrio. (Sección 11.6)

**química** Disciplina científica que se ocupa de la composición, propiedades y transformaciones de la materia. (Capítulo 1: Introducción)

**química orgánica** El estudio de los compuestos que contienen carbono y, en especial, de los que contienen enlaces carbono-carbono. (Sección 2.9 y Capítulo 25: Introducción)

**química verde** Química que promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y conserven el entorno. (Sección 18.7)

**quiral** Término que describe una molécula o un ion que no se puede superponer a su imagen especular. (Secciones 24.4 y 25.7)

**rad** Medida de la energía de radiación absorbida por un tejido u otro material biológico; 1 rad = transferencia de  $1 \times 10^{-2}$  J de energía por kilogramo de material. (Sección 21.9)

**radiación electromagnética** (energía radiante) Forma de energía que tiene características de onda y se propaga por el vacío con la rapidez característica de  $3.00 \times 10^8$  m/s. (Sección 6.1)

**radiación gamma** Radiación electromagnética de alta energía que emana del núcleo de un átomo radiactivo. (Sección 21.1)

**radiación ionizante** Radiación que tiene suficiente energía para quitar un electrón a una molécula, ionizándola. (Sección 21.9)

**radiación no ionizante** Radiación que no tiene suficiente energía para quitar un electrón a una molécula. (Sección 21.9)

**radioactividad** Desintegración espontánea de un núcleo atómico inestable acompañada por la emisión de radiación. (Sección 2.2; Capítulo 21: Introducción)

**radical libre** Sustancia que tiene uno o más electrones no apareados. (Sección 21.9)

**radio atómico** Estimación del tamaño de un átomo. Ver **radio atómico de enlace**. (Sección 7.3)

**radio atómico de enlace** El radio de un átomo definido por las distancias que lo separan de otros átomos con los que está unido químicamente. (Sección 7.3)

**radioisótopo** Isótopo que es radiactivo; es decir, que sufre cambios nucleares con emisión de radiación. (Sección 21.1)

**radionúclido** Núclido radiactivo. (Sección 21.1)

**radiotrazador** Radioisótopo que puede servir para seguir el trayecto de un elemento. (Sección 21.5)

**rayos catódicos** Flujos de electrones que se producen cuando se aplica un alto voltaje a los electrodos de un tubo al vacío. (Sección 2.2)

**reacción bimolecular** Reacción elemental en la que intervienen dos moléculas. (Sección 14.6)

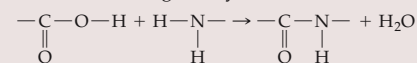
**reacción de adición** Reacción en la que un reactivo se añade a los dos átomos de carbono

no de un enlace carbono-carbono múltiple. (Sección 25.4)

**reacción de combinación** Reacción química en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto. (Sección 3.2)

**reacción de combustión** Reacción química en la que se desprende calor y a menudo se produce una flama; casi todas las combustiones implican una reacción con oxígeno, como cuando se quema una cerilla. (Sección 3.2)

**reacción de condensación** Reacción química en la que se separa una molécula pequeña (por ejemplo, una molécula de agua) de entre dos moléculas que reaccionan, como sucede entre un ácido orgánico y una amina:



(Sección 12.2)

**reacción de descomposición** Reacción química en la que un solo compuesto reacciona para dar dos o más productos. (Sección 3.2)

**reacción de desplazamiento** Reacción en la que un elemento reacciona con un compuesto y desplaza de él a otro elemento. (Sección 4.4)

**reacción de electrólisis** Reacción en la que se produce una reacción redox no espontánea mediante el paso de una corriente bajo un potencial eléctrico externo suficiente. Los dispositivos en los que se efectúan reacciones de electrólisis se llaman celdas electrolíticas. (Sección 20.9)

**reacción de intercambio (metátesis)** Reacción entre compuestos que, escrita en forma de ecuación molecular, parece implicar el intercambio de iones entre los dos reactivos. (Sección 4.2)

**reacción de metátesis (intercambio)** Reacción en la que dos sustancias intercambian sus iones componentes:  $\text{AX} + \text{BY} \rightarrow \text{AY} + \text{BX}$ . Las reacciones de precipitación y de neutralización ácido-base son ejemplos de reacciones de metátesis. (Sección 4.2)

**reacción de neutralización** Reacción en la que un ácido y una base reaccionan en cantidades estequiométricamente equivalentes; la reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal. (Sección 4.3)

**reacción de oxidación-reducción** Reacción química en la que cambian los estados de oxidación de ciertos átomos. (Capítulo 20: Introducción)

**reacción de precipitación** Reacción entre sustancias en disolución, en la que uno de los productos es insoluble. (Sección 4.2)

**reacción de primer orden** Reacción cuya velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo, elevada a la primera potencia. (Sección 14.4)

**reacción de segundo orden** Reacción en la que el orden total de reacción (la suma de los exponentes de los términos de concentración) de la ecuación de velocidad es 2. (Sección 14.4)

**reacción en cadena** Serie de reacciones en la que una reacción inicia la siguiente. (Sección 21.7)

**reacción redox (de oxidación-reducción)** Reacción en la que ciertos átomos sufren cambios en su estado de oxidación. La sustancia cuyo

estado de oxidación aumenta se oxida; la sustancia cuyo estado de oxidación disminuye se reduce. (Capítulo 20: Introducción)

**reacción termolecular** Reacción elemental en la que intervienen tres moléculas. (Sección 14.6)

**reacción termonuclear** Otro nombre que se da a las reacciones de fusión; reacción en la que dos núcleos ligeros se fusionan para formar uno más pesado. (Sección 21.8)

**reacción unimolecular** Reacción elemental en la que interviene una sola molécula. (Sección 14.6)

**reacciones de sustitución** Reacciones en las que un átomo (o grupo de átomos) sustituye a otro átomo (o grupo) dentro de una molécula; las reacciones de sustitución son típicas de los alcanos e hidrocarburos aromáticos. (Sección 25.4)

**reacciones químicas** Procesos en los que una o más sustancias se convierten en otras sustancias; también se denominan **cambios químicos**. (Sección 1.3)

**reactivo** Sustancia inicial en una reacción química; aparece a la izquierda de la flecha en una ecuación química. (Sección 3.1)

**reactivo limitante** El reactivo que está presente en la cantidad estequiométrica más baja en una mezcla de reactivos; la cantidad de producto que se puede formar está limitada por el consumo total del reactivo limitante. (Sección 3.7)

**red cristalina** Red imaginaria de puntos en los que puede visualizarse tendida la unidad de repetición de la estructura de un sólido (el contenido de la celda unitaria) para obtener la estructura del cristal. Cada punto representa un entorno idéntico dentro del cristal. (Sección 11.7)

**reducción** Proceso en el que una sustancia adquiere uno o más electrones. (Sección 4.4)

**refinar** Convertir una forma impura de un metal en una forma más útil con composición bien definida. Por ejemplo, el hierro de arrabio crudo de un alto horno se refina en un convertidor para producir aceros con la composición deseada. (Sección 23.2)

**regla de Hund** Los electrones ocupan orbitales degenerados de modo que el número de electrones que tienen el mismo espín sea máximo. Dicho de otro modo, se coloca un electrón en cada orbital antes de comenzar a aparear electrones en los orbitales. Cabe señalar que esta regla sólo es válida para orbitales degenerados (que tienen la misma energía). (Sección 6.8)

**regla del octeto** Los átomos enlazados tienden a poseer o compartir un total de ocho electrones de la capa de valencia. (Sección 8.1)

**rem** Medida del daño biológico causado por la radiación;  $\text{rems} = \text{rads} \times \text{EBR}$ . (Sección 21.9)

**rendimiento porcentual** Proporción del rendimiento real (experimental) de un producto a su rendimiento teórico (calculado), multiplicada por 100. (Sección 3.7)

**rendimiento teórico** La cantidad de producto que debería formarse si reaccionara todo el reactivo limitante. (Sección 3.7)

**sal** Compuesto iónico que se forma sustituyendo uno o más  $\text{H}^+$  de un ácido por otros cationes. (Sección 4.3)

**salinidad** Medida del contenido de sal del agua de mar, una salmuera o agua salobre. Es igual a la masa en gramos de sales disueltas presentes en 1 kg de agua de mar. (Sección 18.5)

**saponificación** Hidrólisis de un éster en presencia de una base. (Sección 25.6)

**segunda ley de la termodinámica** Expresión de nuestra experiencia de que los sucesos naturales tienen cierta dirección. Cuando un proceso se efectúa espontáneamente en una dirección, no es espontáneo en la dirección inversa. Hay muchas formas de plantear la segunda ley, pero todas se basan en la idea de espontaneidad. Uno de los planteamientos más comunes en contextos químicos es que en todo proceso espontáneo la entropía del universo aumenta. (Sección 19.2)

**serie de actividad** Lista de metales en orden de mayor a menor facilidad de oxidación. (Sección 4.4)

**serie de desintegración nuclear** Serie de reacciones nucleares que parte de un núcleo inestable y termina en uno estable. También se llama **serie radiactiva**. (Sección 21.2)

**serie espectroquímica** Lista de ligandos ordenados según su capacidad para desdoblarse las energías de orbital  $d$  (en la terminología del modelo de campo cristalino). (Sección 24.6)

**serie isoelectrónica** Serie de átomos, iones o moléculas que tienen el mismo número de electrones. (Sección 7.3)

**serie radiactiva** Serie de reacciones nucleares que parte de un núcleo inestable y termina en un núcleo estable. También se denomina **serie de desintegración nuclear**. (Sección 21.2)

**silicatos** Compuestos que contienen silicio y oxígeno; su estructura se basa en tetraedros de  $\text{SiO}_2$ . (Sección 22.10)

**símbolo de Lewis** (símbolo de electrón-punto) El símbolo químico de un elemento con un punto por cada electrón de valencia. (Sección 8.1)

**sistema** En termodinámica, la porción del Universo que nos interesa estudiar. Debemos tener cuidado de definir con exactitud qué contiene el sistema y qué transferencias de energía podría tener con su entorno. (Sección 5.1)

**sistema aislado** Sistema que no intercambia energía ni materia con su entorno. (Sección 19.2)

**sistema métrico** Sistema de medición empleado en ciencias y en casi todos los países. El metro y el gramo son ejemplos de unidades métricas. (Sección 1.4)

**sitio activo** Sitio específico de un catalizador heterogéneo o de una enzima, donde se efectúa la catálisis. (Sección 14.7)

**sólido** Materia que tiene forma y volumen definidos. (Sección 1.2)

**sólido amorfo** Sólido cuyo acomodo molecular carece de un patrón regular extendido. (Sección 11.7)

**sólido cristalino (cristal)** Sólido cuyo acomodo interno de átomos, moléculas o iones muestra una repetición regular en todas las direcciones dentro del sólido. (Sección 11.7)

**sólidos de red covalente** Sólidos en los que las unidades que constituyen la red tridimen-



sional están unidos por enlaces covalentes. (Sección 11.8)

**sólidos iónicos** Sólidos que se componen de iones. (Sección 11.8)

**sólidos metálicos** Sólidos constituidos por átomos de metales. (Sección 11.8)

**sólidos moleculares** Sólidos constituidos por moléculas. (Sección 11.8)

**solubilidad** Cantidad de una sustancia que se disuelve en una cantidad dada de disolvente a una temperatura dada para formar una disolución saturada. (Secciones 4.2 y 13.2)

**soluto** Sustancia disuelta en un disolvente para formar una disolución; normalmente es el componente de una disolución que está presente en menor cantidad. (Sección 4.1)

**solvatación** Agrupación de moléculas de disolvente en torno a una partícula de soluto. (Sección 13.1)

**subcapa** Uno o más orbitales con el mismo juego de números cuánticos  $n$  y  $l$ . Por ejemplo, hablamos de la subcapa  $2p$  ( $n = 2, l = 1$ ), que consta de tres orbitales ( $2p_x, 2p_y$  y  $2p_z$ ). (Sección 6.5)

**superconductividad** Flujo "sin fricción" de electrones que se presenta cuando una sustancia pierde toda resistencia al flujo de una corriente eléctrica. (Sección 12.5)

**superconductividad a alta temperatura** Flujo "sin fricción" de la corriente eléctrica (superconductividad) a temperaturas mayores que 30 K. (Sección 12.5)

**sustancia pura** Materia que tiene composición fija y propiedades bien definidas. (Sección 1.2)

**sustrato** Sustancia que sufre una reacción en el sitio activo de una enzima. (Sección 14.7)

**tabla periódica** Acomodo de los elementos de menor a mayor número atómico, de tal modo que los elementos con propiedades similares queden en la misma columna. (Sección 2.5)

**temperatura crítica** La temperatura más alta a la que es posible licuar la forma gaseosa de una sustancia. La temperatura crítica aumenta al aumentar la magnitud de las fuerzas intermoleculares. (Sección 11.4)

**temperatura de transición superconductor (T<sub>c</sub>)** Temperatura por debajo de la cual una sustancia exhibe superconductividad. (Sección 12.5)

**temperatura y presión estándar (TPE)** Se definen como 0°C y 1 atm de presión; suelen usarse como condiciones de referencia para un gas. (Sección 10.4)

**tensión superficial** Atracción intermolecular de cohesión que hace que un líquido reduzca al mínimo su área superficial. (Sección 11.3)

**teoría** Modelo o explicación comprobados acerca de los principios generales de ciertos fenómenos. (Sección 1.3)

**teoría cinética-molecular** Conjunto de supuestos acerca de la naturaleza de los gases. Esos supuestos, traducidos a una forma matemática, dan la ecuación del gas ideal. (Sección 10.7)

**teoría de los orbitales moleculares** Teoría que explica los estados permitidos de los electrones en las moléculas. (Sección 9.7)

**teoría del campo cristalino** Teoría que explica los colores y las propiedades magnéticas y de otro tipo de los complejos de metales de transición en términos del desdoblamiento de las energías de los orbitales  $d$  del ion metálico por la interacción electrostática con los ligandos. (Sección 24.6)

**teoría del enlace de valencia** Modelo de los enlaces químicos en el que se forma un enlace de par de electrones entre dos átomos por el traslape de orbitales de los dos átomos. (Sección 9.4)

**tercera ley de la termodinámica** La entropía de un sólido cristalino puro a la temperatura del cero absoluto es cero:  $S(0\text{ K}) = 0$ . (Sección 19.3)

**termodinámica** El estudio de la energía y de sus transformaciones. (Capítulo 5: Introducción)

**termoplástico** Material polimérico cuya forma se puede modificar fácilmente aplicando calor y presión. (Sección 12.2)

**termoquímica** La relación entre las reacciones químicas y los cambios de energía. (Capítulo 5: Introducción)

**titulación** Proceso de hacer reaccionar una disolución de concentración desconocida con una de concentración conocida (disolución estándar). (Sección 4.6)

**torr** Unidad de presión (1 torr = 1 mm Hg). (Sección 10.2)

**tostado** Tratamiento térmico de una mena para suscitar reacciones químicas en las que interviene la atmósfera del horno. Por ejemplo, una mena de sulfuro podría tostarse en aire para formar un óxido metálico y SO<sub>2</sub>. (Sección 23.2)

**trabajo** Movimiento de un objeto en contra de alguna fuerza. (Sección 5.1)

**transición  $d-d$**  Transición de un electrón de un orbital  $d$  de más baja energía a uno de más alta energía. (Sección 24.6)

**transmutación nuclear** Conversión de un tipo de núcleo en otro. (Sección 21.3)

**traslape** Grado en que los orbitales atómicos de átomos distintos comparten la misma región del espacio. Cuando el traslape entre

dos orbitales es grande, se podría formar un enlace fuerte. (Sección 9.4)

**trayectoria libre media** Distancia media que una molécula de gas recorre entre dos choques. (Sección 10.8)

**triple enlace** Enlace covalente en el que intervienen tres pares de electrones. (Sección 8.3)

**tritio** Isótopo del hidrógeno que tiene un protón y dos neutrones en el núcleo. (Sección 22.2)

**troposfera** Región de la atmósfera terrestre que se extiende desde la superficie hasta una altura aproximada de 12 km. (Sección 18.1)

**unidad de masa atómica (uma)** Unidad basada en el valor de exactamente 12 uma para la masa del isótopo de carbono que tiene seis protones y seis neutrones en su núcleo. (Secciones 2.3 y 3.3)

**unidades SI** Las unidades métricas preferidas en las ciencias. Corresponden al Sistema Internacional de unidades. (Sección 1.4)

**valor energético** Energía que se libera cuando se quema 1 g de una sustancia. (Sección 5.8)

**vapor** Estado gaseoso de cualquier sustancia que normalmente se encuentra como líquido o sólido. (Sección 10.1)

**velocidad de reacción** Disminución en la concentración de un reactivo o incremento en la concentración de un producto con el tiempo. (Sección 14.2)

**velocidad instantánea** Velocidad de reacción en un momento dado, en contraposición a la velocidad media en un intervalo de tiempo. (Sección 14.2)

**velocidad media cuadrática (rms) ( $\mu$ )** La raíz cuadrada del promedio de las velocidades al cuadrado de las moléculas de una muestra de gas. (Sección 10.7)

**vida media** Tiempo que tarda la concentración de un reactivo en bajar a la mitad de su valor inicial; tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de una muestra de un radioisótopo dado. (Secciones 14.4 y 21.4)

**vidrio** Sólido amorfo que se forma al fundirse SiO<sub>2</sub>, CaO y Na<sub>2</sub>O. También podrían usarse otros óxidos para formar vidrios con diferentes características. (Sección 22.10)

**viscosidad** Una medida de la resistencia de los fluidos a fluir. (Sección 11.3)

**volátil** Que tiende a evaporarse fácilmente. (Sección 11.5)

**vulcanización** Proceso de formación de enlaces cruzados en las cadenas poliméricas del hule o caucho. (Sección 12.2)

**watt** Unidad de potencia; 1 W = 1 J/s. (Sección 20.9)

# Créditos de Fotografías

**Capítulo 1:** CO01 NASA, Andrew S. Wilson (University of Maryland); Patrick L. Shoppell (Caltech); Chris Simpson (Subaru Telescope); Thaisa Storchi-Bergmann and F.K.B. Barbosa (UFRGS, Brazil); and Martin J. Ward (University of Leicester, U.K.) 1.2a Andrew Syred/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 1.2b Francis G. Mayer/CORBIS 1.2c G. Murti/Photo Researchers, Inc. 1.3 Richard Megna/Fundamental Photographs 1.4 Dale Wilson/Green Stock/CORBIS 1.7 Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc. 1.8a M. Angelo/CORBIS 1.8b Richard Megna/Fundamental Photographs 1.11a-c Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 1.12a-b Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 1.14a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 1.16 Richard Megna/Fundamental Photographs 1.17 Australian Postal Service/National Standards Commission 1.21 Tom Pantages/Daimler Chrysler 1.22 NASA/Goddard Space Flight Center

**Capítulo 2:** CO02 Gary Valaskovic/New Objective, Inc. 2.1 CORBIS 2.2 IBMRL Visuals Unlimited 2.3b-c Richard Megna/Fundamental Photographs 2.6 Radium Institute American/Institute of Physics/Emilio Segre Visual Archives 2.7 G.R. 'Dick' Roberts Photo Library 2.17 Richard Megna/Fundamental Photographs 2.18 University of California, Berkeley/American Institute of Physics/Emilio Segre Visual Archives 2.23 Andrew Syred/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 2.25 Richard Megna/Fundamental Photographs

**Capítulo 3:** CO03 Galen Rowell/Mountain Light Photography Inc. 3.1 Jean-Loup Charmet/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 3.2 Richard Megna/Fundamental Photographs p. 77 Dave Carpenter 3.5a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 3.6 Donald Johnston/Getty Images Inc. 3.7 Richard Megna/Fundamental Photographs 3.9 Richard Megna/Fundamental Photographs p. 108 Carey B. Van Loon p. 109 Paul Silverman/Fundamental Photographs

**Capítulo 4:** CO04 Paul Silverman/Fundamental Photographs 4.1 Richard Megna/Fundamental Photographs 4.2a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 4.4 Richard Megna/Fundamental Photographs 4.5 Robert Mathena/Fundamental Photographs 4.7 Richard Megna/Fundamental Photographs 4.8a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 4.9 Richard Megna/Fundamental Photographs 4.10 Richard Megna/Fundamental Photographs 4.11 Teri Stratford/Photo Researchers, Inc. 4.13 Richard Megna/Fundamental Photographs 4.14a-c Peticolas/Megna/Fundamental Photographs 4.15 Erich Lessing/Art Resource, N.Y. 4.16a-d Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 4.17a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 4.19a-c Richard Megna/Fundamental Photographs p. 149 Richard Megna/Fundamental Photographs

**Capítulo 5:** CO05 Dennis Flaherty/Photo Researchers, Inc. 5.1a Amoz Eckerson/Visuals Unlimited 5.1b Tom Pantages 5.8a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 5.14a-b Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 5.15 UPI CORBIS 5.20 Gerard Vandystadt/Photo Researchers, Inc. 5.23 Michael Dalton/Fundamental Photographs 5.25 Honda America/Peter Arnold, Inc.

**Capítulo 6:** CO06 Stone 6.1 Pal Hermansen/Getty Images Inc. 6.5 AGE/Peter Arnold, Inc. 6.6a Laura Martin/Visuals Unlimited 6.6b PhotoDisc, Inc. 6.8 American Institute of Physics/Emilio Segre/Visual Archives 6.9 Scott Camazine/Photo Researchers, Inc. 6.11a-b Tom Pantages 6.14 Gelderblom/Eye of Science/Photo Researchers, Inc. 6.15 Professor Friedrich Hund/Max-Planck-Institut für Extraterrestrische Physik (MPE) 6.26 Alfred Pasieka/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

**Capítulo 7:** CO07 Wildlife Pictures/Peter Arnold, Inc. 7.1 Richard Megna/Fundamental Photographs 7.8 The Protein Data Bank/RCSB 7.13 Peter Marchbach/Grant Heilman Photography, Inc. 7.15a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 7.16 Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 7.17a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 7.18 Richard Megna/Fundamental Photographs 7.19 Richard Megna/Fundamental Photographs 7.20 Nigel Cattlin/Holt Studios International/Photo Researchers, Inc. 7.21a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 7.22a-c H. Eugene LeMay, Jr. 7.23 Adam Woolfitt/CORBIS 7.24 Write Stuff Syndicate, Inc. 7.25 Tom Pantages 7.26 RNHRD NHS Trust/Getty Images Inc. 7.27 Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 7.29 Richard Megna/Fundamental Photographs 7.30 Ed Degginger/Color-Pic, Inc.

**Capítulo 8:** CO08 M. Jentoft-Nilsen, F. Hasler, D. Chesters/NASA/GSFC & T. Neilsen/University of Hawaii/CCRT 8.1a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 8.2a-c Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 8.12a Tom Pantages 8.14 CORBIS

**Capítulo 9:** CO09 Omikron/Photo Researchers, Inc. 9.5a-c Kristen Brochmann/Fundamental Photographs 9.30 Bill Longcore/Photo Researchers, Inc. 9.43 Richard Megna/Fundamental Photographs 9.45a-b Phil Degginger/Color-Pic, Inc.

**Capítulo 10:** CO10 Stone 10.4 Andy Levin/Photo Researchers, Inc. 10.5 Roland Seitre/Peter Arnold, Inc. 10.8a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 10.14 Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 10.15 Van Bucher/Photo Researchers, Inc. 10.21a-b Richard Megna/Fundamental Photographs

**Capítulo 11:** CO11 Mark A. Schneider/Photo Researchers, Inc. 11.9 Richard Megna/Fundamental Photographs p. 414 Bill Watterson/Universal Press Syndicate 11.10 Astrid and Hanns-Frieder Michler/Peter Arnold, Inc. 11.11 Richard Megna/Fundamental Photographs 11.13 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs 11.15 Hermann Eisenbeiss/Photo Researchers, Inc. 11.16 Richard Megna/Fundamental Photographs 11.29a Dan McCoy/Rainbow 11.29b Herve Berthoule/Jacana Scientific Control/Photo Researchers, Inc. 11.29c Michael Dalton/Fundamental Photographs 11.39 Science Source/Photo Researchers, Inc. 11.43 Phil Degginger/Merck/Color-Pic, Inc. 11.44 Robert L. Whetten

**Capítulo 12:** CO12 Onne van der Wal Photography 12.1a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 12.2 The Magellan Group 12.6 Richard Megna/Fundamental Photographs 12.8 Richard Megna/Fundamental Photographs 12.11a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 12.14 Tom Pantages 12.15 Leonard Lessin/Peter Arnold, Inc. 12.16 General Electric Global Marketing Communications 12.19 St. Jude Medical, Inc. 2002 12.20 Southern Illinois University/Photo Researchers, Inc. 12.21 Advanced Tissue Sciences, Inc. 12.22 Biomet Inc. 12.23 Kyocera International, Inc. 12.24 Professor C. Zukoski/Department of Chemical Engineering, University of Illinois/Urbana-Champaign, Illinois 12.25 James L. Amos/Peter Arnold, Inc. 12.26 David Parker/IMI/Univ. of Birmingham/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 12.27 Mauro Fermariello/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 12.29 John Sohdlen/Visuals Unlimited 12.30 Superconductor Technologies Inc. 12.31 Nathan Benn/Woodfin Camp & Associates 12.32 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs 12.34 Richard Megna/Fundamental Photographs 12.35 Dean M. Aslam

**Capítulo 13:** CO13 Foto-UNEP-Still Pictures/Peter Arnold, Inc. 13.5 Leonard Lessin/Peter Arnold, Inc. 13.7a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 13.8 Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 13.10a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 13.15 Paul Silverman/Fundamental Photographs 13.16 Joan Richardson/Visuals Unlimited 13.21 Grant Heilman/Grant Heilman Photography, Inc. 13.27 Leonard Lessin/Peter Arnold, Inc. 13.28a E.R. Degginger/Color-Pic, Inc. 13.28b Gene Rhoden/Visuals Unlimited 13.32 Oliver Meckes & Nicole Ottawa/Photo Researchers, Inc.

**Capítulo 14:** CO14 Milton Heiberg/Photo Researchers, Inc. 14.1a Michael S./Yamashita CORBIS 14.1b © S.C. Fried/Photo Researchers, Inc. 14.1c David N. Davis/Photo Researchers, Inc. 14.2a Michael Dalton/Fundamental Photographs 14.2b Richard Megna/Fundamental Photographs 14.11 Richard Megna/Fundamental Photographs 14.16 S.C. Fried/Photo Researchers, Inc. 14.19a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 14.22 Astrid & Hanns-Frieder Michler/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 14.23 Richard Megna/Fundamental Photographs 14.25a-b Coordinates by J.C. Cheetham, P.J. Artymiuk, and D.C. Phillips; Images by Laboratory for Molecular Modeling, Pharmacy School, UNC-Chapel Hill 14.27a Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

**Capítulo 15:** CO15 Richard Megna/Fundamental Photographs 15.2a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 15.5 Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 15.14a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 15.15a-c Richard Megna/Fundamental Photographs

**Capítulo 16:** CO16 FoodPix/Getty Images Inc. 16.3 Richard Megna/Fundamental Photographs 16.6 Yoav Levy/Phototake NYC 16.8a-b Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 16.10 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 16.14 Frank LaBua/Pearson Education/PH College 16.16 Tom Pantages

**Capítulo 17:** CO17 Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography, Inc. 17.1 - Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 17.4 Professors P.P. Motta and S. Correr/Science Picture Library/Photo Researchers, Inc. 17.7a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 17.16a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 17.17b Gerry Davis/Phototake NYC 17.19a-b Richard Megna/Fundamental Photographs 17.20a-c Richard Megna/Fundamental Photographs 17.21a-c Richard Megna/Fundamental Photographs

**Capítulo 18:** CO18 Ken Griffiths/Tony Stone Images 18.2 Pekka Parviainen/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 18.4 NASA Headquarters 18.5a–b Don & Pat Valenti/Getty Images Inc. 18.7a Dennis Kunkel/Phototake NYC 18.8 Richard Megna/Fundamental Photographs 18.9 Ulf E. Wallin/Getty Images Inc. 18.12 Australia Picture Library/CORBIS 18.14a E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc. 18.15 Katadyn North America 18.16 Robert T. Zappalorti/Photo Researchers, Inc. 18.18 Sheila Terry/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 18.19 GE Plastics 18.20 Kim Fennema/Visuals Unlimited 18.21 PPG Industries, Inc.

**Capítulo 19:** CO19 Stone 19.1 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs 19.2 PNNL/RDF Visuals Unlimited 19.3 Michael Dalton/Fundamental Photographs 19.8 Richard Megna/Fundamental Photographs 19.9a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 19.10a Klaus Pavsan/Peter Arnold, Inc. 19.10b Biophoto Associates/Photo Researchers, Inc. 19.15 Osterreichische Zentralbibliothek fur Physik 19.16 Library of Congress

**Capítulo 20:** CO20 Tom Meyers/Photo Researchers, Inc. 20.1a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 20.2a–c Richard Megna/Fundamental Photographs 20.3a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 20.4 Richard Megna/Fundamental Photographs 20.9 Jeff Gnass/Corbis Stock Market 20.15 Burndy Library/Dibner Institute for the History of Science and Technology 20.19 Kaj R. Svenson/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 20.24 Erich Schrempf/Photo Researchers, Inc. 20.29a–b Reed Barton/Tom Pantages

**Capítulo 21:** CO21 Science VU/NIH Visuals Unlimited 21.1 Yoav Levy/Phototake NYC 21.6 Fermi National Accelerator Laboratory/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 21.8 Gianni Tortoli/Science Source/Photo Researchers, Inc. 21.9 Yoav Levy/Phototake NYC 21.11 Kevin Schafer/Peter Arnold, Inc. 21.12a Hank Morgan/Rainbow 21.12b Wellcome Dept. of Cognitive Neurology/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc. 21.18 Chicago Historical Society 21.20b Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 21.24 Earl Roberge/Photo Researchers, Inc. 21.25 Richard Megna/Fundamental Photographs

**Capítulo 22:** CO22 Stone 22.6a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 22.9 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 22.11 Paul Silverman/Fundamental Photographs 22.12a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 22.13 Richard Megna/Fundamental Photographs 22.14 NASA/

Johnson Space Center 22.16 The Granger Collection 22.17 John Hill/Getty Images Inc. 22.20 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 22.21 DuPont/Advanced Fibers Systems 22.24a Jeffrey A. Scovil 22.25 Lawrence Migdale/Science Source/Photo Researchers, Inc. 22.27 Dan McCoy/Rainbow 22.28 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs 22.33a–c Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 22.36 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs 22.39 Richard Megna/Fundamental Photographs 22.43 EROS Data Center, U.S. Geological Survey 22.44 General Electric Corporate Research & Development Center 22.45a Cytec Fiberite Inc./Cytec Industries Inc. 22.45b John Laptad/Trek Bicycle Corp. 22.46 Richard Megna/Fundamental Photographs 22.47 Chad Ehlers/Getty Images Inc. 22.49 Texas Instruments Incorporated 22.54 National Institute for Occupational Safety & Health

**Capítulo 23:** CO23 Nimtallah/Art Resource, N.Y. (National Archeological Museum, Athens, Greece) 23.1b Brownie Harris/Corbis Stock Market 23.2a–b Karl Hartmann/Traudel Sachs Phototake NYC 23.2c Jeffrey A. Scovil 23.3 The Cleveland-Cliffs Iron Company 23.4b Science VU/API Visuals Unlimited 23.5 Robin Smith/Getty Images Inc. 23.10 Oberlin College Archives 23.12 Richard Megna/Fundamental Photographs 23.17 3Com Corporation 23.19 Richard Megna/Fundamental Photographs 23.23 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 23.26 Michael Dalton/Fundamental Photographs 23.27 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 23.28 Richard Megna/Fundamental Photographs 23.29 Alan L. Detrick/Color-Pic, Inc. 23.30 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 23.31 Paul Silverman/Fundamental Photographs 23.32 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College

**Capítulo 24:** CO24 Malcolm S. Kirk/Peter Arnold, Inc. 24.2a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 24.8 Gary C. Will/Visuals Unlimited 24.15 Michael P. Gadomski/Photo Researchers, Inc. 24.23 Richard Megna/Fundamental Photographs 24.37a–c Tom Pantages

**Capítulo 25:** CO25 Ron Kimball Photography 25.8 Ed Degginger/Color-Pic, Inc. 25.9 Wes Thompson/Corbis Stock Market 25.15 Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College 25.16a–b Richard Megna/Fundamental Photographs 25.18 Culver Pictures, Inc. 25.23 Richard Megna/Fundamental Photographs 25.25 Oxford Molecular Biophysics Laboratory/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

# Índice

- Abatimiento del punto de congelación, constante molar de, 506
- Ablandamiento de agua, 723
- Absorción, 513, 557
- Acción capilar, 419
- Acción de masas, ley de, 580-81
- Aceites para motor, viscosidad de, 418
- Aceleradores de partículas, 839
- Acero(s), 934
  - al alto carbono, 934
  - dulces, 468, 934
  - formación de, 924-25
  - inoxidable, 934
  - medianos, 934
- Acetábulo, 467
- Acetaldehído (etanal), 1005-6
  - propiedades del, 411
- Acetamida (etanamida), 1009
- Acetato
  - de etilo, 1007
  - de isopentilo, 105
  - de pentilo, 1007
  - de sodio, 491
- Acetileno, 986, 996
  - geometría molecular del, 338
  - producción de, 401
- Acetilo, grupo, 19
- Acetiluro, ion, 904
- Acetona (propanona), 64, 359, 448, 492, 1005
- Acetonitrilo, 521
  - conversión de metil isonitrilo en, 539, 545-46, 549
  - propiedades del, 411
- Acidez insignificante, 618
- Ácido(s), 121-22, 614
  - acético (ácido etanoico), 64, 116, 647, 1006, 1007
  - cálculo de pH del, 630-32
  - geometría molecular del, 326-27
  - propiedades del, 628
  - puro, 148
  - titulación de, con hidróxido de sodio (NaOH), 673-76
- acetilsalicílico (aspirina), 8, 359, 1006
  - modelo tridimensional del, 2
  - "superaspirina", 19
- adípico, 458
- ascórbico (vitamina C), 634, 985
  - constante de disociación ácida del, 635
- aspártico, 1012
- benzoico (ácido fenilmetanoico), 647, 1006
  - propiedades del, 628
- binarios, 645
- carbónico, 127, 903-4
  - constante de disociación ácida del, 635
- carbónico-bicarbonato de sodio, sistema amortiguador de, 669
- carboxílicos, 64, 647-48, 985, 1005-7
- cianhídrico, 905
  - propiedades del, 628
- cítrico, 634, 1006
  - constante de disociación ácida del, 635
- clorhídrico, 62, 116, 121, 137, 614
  - enlace covalente del, 330-31
  - reacciones del
    - con carbonato de calcio, 405
    - con cloruro de cobalto(II), 598-99
    - con níquel, 490
    - con zinc, 163, 777-78
  - titulación de, con NaOH, 671-73
- clórico, 646
- cloroso, 646
- débil-base fuerte, titulaciones de, 672-77
- débiles, 122-23, 618, 627-36
  - constante de disociación ácida ( $K_a$ ) de, 628-34
  - efecto del ion común en, 662-64
  - polipróticos, 634-36, 677
  - porcentaje de ionización de, 632-33
- desoxiadenílico, 1021
- desoxirribonucleico (DNA), 982, 1020-23
  - estructura de doble hélice del, 436
  - síntesis de proteínas y, 1023
- dipróticos, 122, 625-26
- etanoico. Véase Ácido acético (ácido etanoico)
- fenilacético, 655
- fenilmetanoico (ácido benzoico), 628, 647, 1006
- fluorhídrico, 107, 122
  - propiedades del, 628
  - reacción del, con sílice, 879
- fórmico (ácido metanoico), 647, 1006
- fosfóricos, 898
  - constante de disociación ácida de, 635
- fosforoso, neutralización de, 677
- fuerte-base fuerte, titulaciones de, 671-73
- fuertes, 122-23, 618, 625-26
  - en disoluciones amortiguadas, 668-71
- glicólico, 467
- glutámico, 1012
- hexafluorosilícico, 879
- hidrohállicos, disoluciones de, 879
- hipocloroso, 628, 646
- láctico, 360, 467, 659, 1006
- láctico-ácido glicólico, copolímeros de, 467
- metanoico (ácido fórmico), 647, 1006
- metaperyódico, 881
- monopróticos, 121-22, 625-26
- nítrico, 121, 122, 254, 625-26, 894
  - reacciones del
    - con cobre, 10-11
    - con glicerina, 894
    - con oro, 133
  - nitroso, 894, 895
    - propiedades del, 628
  - nombres y fórmulas de, 61-62
  - nucleicos, 1020-24
- oxálico, 1006
  - constante de disociación ácida del, 635
- oxidación de metales por, 130-33
  - serie de actividad y, 131-33
- paraperyódico, 881
- perclórico, 646, 881
- peryódico, 881
- pirosulfúrico, 889
- pirúvico, 1024
- polimetafosfórico, 898
- polipróticos, 634-36
  - titulaciones de, 677
- sulfúrico, 122, 889-90
  - constante de disociación ácida del, 635
  - peso formular del, 84
  - reacciones del
    - con sacarosa, 889
    - con zinc, 401
  - sulfuroso, 634, 889
    - constante de disociación ácida del, 635
  - tartárico, 656, 1010
    - constante de disociación ácida del, 635
  - tetrabórico, 910
  - trimetafosfórico, 898
- Acidosis, 669
- Actínidos, configuraciones electrónicas de, 224-25
- Activación, entropía de, 774
- Actividad, 842
- Adenina, 1021, 1022
- Adenosina, 899
  - difosfato (ADP), 765
  - trifosfato (ATP), 765, 828, 899
- Adición
  - polimerización por, 456-57, 998
  - polímero de, 774
  - reacciones de
    - de alquenos y alquinos, 997-98
    - mecanismo de, 998-1000
- Adrenalina, 520
- Adsorción, 513, 557
- Afinidad(es) electrónica(s), 250-52
  - de halógenos, 263
  - de no metales, 255
  - electronegatividad y, 285
  - energía de ionización comparada con, 251
- Agente(s)
  - antidetonantes, 993
  - emulsificante, 514
  - oxidantes (oxidantes), 779, 794-96
- quelantes (ligandos polidentados), 954-59
  - reductor (reductor), 779, 794-96
  - secuestrantes, 955
- Agotamiento térmico, 173
- Agua, 254. Véase también Equilibrios acuosos; disolución(es) acuosa(s)
- análisis por combustión y, 94
- arsénico en el agua potable, 900
- autoionización del, 620-25
  - producto iónico del, 620-24
- calor específico del, 169
- cloro disuelto en, 726
- como disolvente, 661
- composición del, 7
- compuestos
  - iónicos en, 115
  - moleculares en, 115-16
- constante(s)
  - del producto iónico del, 639
  - molales de elevación del punto de ebullición y de abatimiento del punto de congelación del, 505
- contaminación del, 721
- cristal de KCl disuelto en, 742
- de hidratación, 490
- de lluvia, 684, 712
- de mar
- densidad del, 17
- diagrama de fases del, 429
- dióxido
  - de azufre disuelto en, 884
  - de carbono disuelto en, 114
- dipolos de enlace en el, 328
- disolución
  - de cloruro de sodio en, 486-87
  - de oxígeno en, 721-22
  - dulce, 720-23
  - ablandamiento de, 723
  - oxígeno disuelto y calidad del, 721-22
  - tratamiento de abastos municipales de, 722
- dura, 723
- enlaces del, 335
  - puentes de hidrógeno, 414-15
- estados del, 5
- formación de, 10
- fórmula del, 50, 51
- gas de, 873
- geometría molecular del, 323
- hidrógeno y oxígeno comparados con el, 7
- iones  $H^+$  en el, 614-15
- modelo tridimensional del, 2
- pesada, 871
- presión de vapor del, 426
- propiedades del, 1040
- purificación de, 726-28
- reacciones del
  - con aniones, 641-42
  - con calcio, 260
  - con carburo de calcio, 401

- con cationes, 642  
 con cloruro  
   de butilo, 528-30  
   de hidrógeno, 614, 615  
 con dióxido de carbono, 245, 255-56  
 con hidruro de calcio, 401, 874  
 con magnesio, 260  
 con metales alcalinos, 257  
 con óxido de bario, 884  
 recolección de un gas sobre, 385-86  
 regia, 133  
 sal disuelta en, 114-15  
 salada, destilación de, 12  
 solubilidades  
   de alcoholes en, 493  
   de gases en, 492  
 temperatura y presión críticas del, 423  
 vapor de, 716-18  
 vitaminas solubles en, 494
- Aire, 366  
 caliente, globos de, 372  
 combustión en, 82-83  
 como mezcla homogénea, 8  
 composición del, cerca del nivel del mar, 705  
 densidad del, 17
- Aisladores, 932-33
- Alanina, 649, 1012, 1013-14
- Alcalosis, 669
- Alcanos, 63, 986, 987-94, 1002-3  
 cicloalcanos, 992-93  
 derivados de, 63-65  
 estructura de, 988  
 isómeros estructurales de, 988  
 nomenclatura de, 989-92  
 reacciones de, 994
- Alcohol(es), 63-64  
 como grupo funcional, 1003-4  
 etílico. *Véase* Etanol  
 isopropílico (2-propanol), 63, 442-43, 1003  
 laurílico, 520  
 oxidación de, 1006  
 polihidroxilados, 1004  
 propílico, 442-43  
 reacciones de condensación con, 1007  
 solubilidades de, en agua y en hexano, 493  
 vinílico, 327
- Alcóxidos, 468-69
- Aldehídos, 1005
- Aleaciones, 919, 921, 933-36  
 aceros, 934  
 compuestos intermetálicos, 935-36  
 con memoria de forma, 935  
 definición de, 933  
 en disolución, 934  
 heterogéneas, 934-35  
 intersticial, 934
- Aleatoriedad, 735. *Véase también* Entropía(s)
- Aleno, 361
- Alfa ( $\alpha$ )  
 partículas, 832, 833, 834  
 dispersión de, 40  
 radiación, 39, 832, 833, 836, 855
- Alimentos  
 nitritos en, 894  
 termoquímica de los, 181-83
- Alka-Seltzer, 127
- Almidones, 181, 1019, 1020
- Alótropos, 262
- Alquenos, 986, 994-96, 997-98
- Alquilo, grupo, 990, 1001-3
- Alquimia, 133
- Alquinos, 986, 996-98
- Alta temperatura (alta  $T_c$ ),  
 superconductividad a, 471-72
- Alto horno, 923-24
- Alúmina, propiedades de la, 468
- Aluminatos, 468
- Aluminio (Al), 445  
 calor específico del, 169  
 configuración electrónica del, 225  
 electrometalurgia del, 927-28  
 hidrometalurgia del, 925-26  
 magnitudes termodinámicas del, 1041  
 oxidación del, 809  
 propiedades del, 468  
 purificación de la mena de, 690  
 reacción de, con bromo, 255  
 símbolo de Lewis del, 277
- Amalgama de sodio, 521
- Amarillo de alizarina R, 625
- Amatista, 430
- Amidas, 1009
- Aminas, 638, 640, 985, 1009
- Aminoácidos, 465, 1012-13  
 cadena lateral de los, 515  
 comportamiento anfótero de los, 649  
 esenciales, 1013  
 estructura de los, 649
- Amoniaco, 122, 636  
 geometría molecular del, 320, 323  
 oxidación del, 893  
 proceso Haber (Haber-Bosch) para la síntesis, 578-80, 588-89, 594, 891  
 cambios de energía libre en el, 755-56  
 catálisis en el, 601-2  
 efectos  
   de la temperatura en el, 594-96  
   del volumen y la temperatura en el, 596-98  
 propiedades del, 636  
 reacciones del  
   con cloruro de hidrógeno, 404  
   con  $H^+$ , 648  
   con trifluoruro de boro, 299  
 temperatura y presión críticas del, 423
- Amonio, ion, 118, 694  
 reacción del, con iones nitrito en agua, 532-33
- Ampere, 14
- Amplitud, 200
- Análisis  
 cualitativo de elementos metálicos, 692-96  
 cuantitativo, 692-93  
 dimensional, 24-27, 90, 136, 377  
 químico, 139-44
- Andamio, para crecimiento de tejidos artificiales, 466-67
- Anemia  
 células enfermas, 515  
 drepanocítica, 515  
 por deficiencia de hierro, 959
- Anfetamina, 640
- Anfoterismo  
 de aminoácidos, 649  
 solubilidad y, 689-90
- Angstrom ( $\text{Å}$ ), 41
- Ángulos de enlace, 316  
 efecto de los pares solitarios y de los enlaces múltiples en los, 323  
 ideales, 320
- Anhidrasa carbónica, 245, 980
- Anhídridos  
 ácidos (óxidos ácidos), 884  
 básicos (óxidos básicos), 884
- Anilina (fenilamina), 1009
- Anión(es), 54, 58-60, 786  
 borano, 910  
 carboxilato, 647-48  
 definición de, 52  
 monoatómicos, 58  
 nitrato, 118  
 poliatómicos, 58  
 reacción de, con el agua, 641-642  
 tamaño de los, 244
- Ánodo, 37, 785, 786  
 de sacrificio, 811
- Antiácidos, 127
- Antilogaritmos, 1037
- Antraceno, 1000
- Apareamiento de espines, energía de, 971-72
- Argón (Ar), 223, 875  
 propiedades del, 263  
 símbolo de Lewis del, 277  
 temperatura y presión críticas del, 423
- Aristóteles, 36
- Arreglo compacto, 70, 434-35
- Arrhenius  
 ácidos y bases de, 614, 616  
 ecuación de, 546-49
- Arrhenius, Svante, 544, 614
- Arsénico en el agua potable, 900
- Arseniuro de galio, 37, 932
- Asbesto, 908
- Aspartamo, 106, 1014
- Aspirina (ácido acetilsalicílico), 8, 359, 1006  
 modelo tridimensional de la, 2  
 superaspirina, 19
- Ástato, 262  
 isótopos del, 877
- Atmósfera (atm), 368, 703-18  
 bromuro de metilo en la, 542  
 composición de la, 705-6  
 ozono en las capas altas de la, 708-11  
 destrucción, 542, 709-11, 884  
 regiones de la, 704  
 regiones exteriores de la, 706-8  
 temperatura de la, 704  
 troposfera, 704, 711-18  
 compuestos de azufre y lluvia ácida, 712-13  
 monóxido de carbono, 713-14
- óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico, 715-16  
 vapor de agua, dióxido de carbono y clima, 716-18
- ato, sufijo, 58, 59, 61
- Atomización, 301
- Átomo(s), 2, 6, 36  
 donadores, 953  
 nucleares, 39-41
- ATP, 765, 828, 899
- Atracciones electrostáticas, 435
- Autoionización del agua, 620-25  
 producto iónico de, 620-24
- Automóviles.  
 de plástico, 462  
 eléctricos, 18  
 híbridos, 185  
 normas de emisiones de los, 715  
 protección de, contra la herrumbre, 725-26
- Autótrofos, 747
- Avogadro  
 hipótesis de, 374  
 ley de, 373-74, 378  
 número de, 86
- Avogadro, Amadeo, 86, 373, 374
- Azida  
 de sodio, 81  
 ion, 361
- Azobenceno, 361
- Azúcar, 275, 1018-19  
 de la sangre. *Véase* Glucosa  
 de mesa, 17  
 densidad del, 17  
 invertida, 1019
- Azufre (S), 238, 262, 886-90  
 compuestos de, en la troposfera, 712-13  
 óxidos, oxiácidos y oxianiones de, 889-90  
 presencia en la naturaleza y preparación del, 887  
 propiedades del, 261  
 propiedades y usos del, 887-88  
 símbolo de Lewis del, 277
- Azul  
 de bromotimol, 124, 625  
 de timol, 625
- $\beta$ -Caroteno, 354
- Ba(OH)<sub>2</sub>, 116
- Bacterias  
 aerobias, 721  
 anaerobias, 717, 721  
 metabolismo del hierro en, 959
- Baja densidad (LDPE), polietileno de, 460
- Balance explosivo, 304
- Balancín, geometría de, 324
- Balmer, Johann, 206
- Banda  
 de conducción, 934  
 de estabilidad, 835
- Bar, 368
- Bardeen, John, 472
- Bario (Ba)  
 configuración electrónica del, 225  
 magnitudes termodinámicas del, 1041  
 propiedades del, 260

- Barómetro, 367-70
- Barras, 342  
de control, 851
- Bartlett, Neil, 264, 875
- Base(s), 122-23, 614. *Véase también*  
Reacciones ácido-base conjugada, 645  
débiles, 122-23, 636-38  
efecto del ion común en las, 664  
tipos de, 637-38  
fuertes, 122-23, 626-27  
en soluciones amortiguadoras, 668-71  
nitrogenadas, 1021-23
- Baterías, 805-9  
alcalinas, 807  
celdas de combustible, 18, 808-9  
de níquel y cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio, 807-8  
de plomo y ácido, 806-7  
primarias y secundarias, 806
- Bauxita, 690, 926
- Bayer, proceso, 926
- BCS, teoría, 472
- Bebidas carbonatadas, 496, 497
- Becquerel (Bq), 842, 844
- Becquerel, Henri, 38-39
- Bednorz, J. G., 471
- Beer, ley de, 532
- BeF<sub>2</sub>, 332-33
- Benceno, 503, 986, 1000  
bromación de, 1001  
constantes molales de elevación del punto de ebullición y de abatimiento del punto de congelación del, 505  
enlaces del, 340-31  
hidrogenación de, 1001  
isómeros del, 1000-1001  
punto  
de ebullición del, 437  
de fusión del, 437  
resonancia del, 505
- Benzaldehído, 105
- Benzamida (fenilmetanamida), 1009
- Benzoato de colesterilo, 452
- Berilio (Be)  
afinidad electrónica del, 251  
carga nuclear efectiva del, 241  
configuración electrónica del, 222, 225  
magnitudes termodinámicas del, 1041  
orbitales moleculares del, 346-47  
propiedades del, 260, 468  
símbolo de Lewis del, 277
- Bernoulli, Daniel, 389
- Berthelot, Marcellin, 768
- Berzelius, Jons Jakob, 456
- Beta ( $\beta$ ), radiación, 38, 833, 836, 855
- Beta, partículas, 833, 834
- BF<sub>3</sub>, 333
- Bicarbonato(s), 126-27  
de sodio, 127  
ion, 669
- Bilis, 514
- Biocompatibilidad, 464
- Biomasa, energía de, 184
- Biomateriales, 463-67  
aplicaciones de, 465-67  
características de los, 464
- Biopolímeros, 464-65, 1011
- Bioquímica, 983, 1011-24  
ácidos nucleicos, 1020-24  
carbohidratos, 181, 1017-20  
disacáridos, 1018-19  
monosacáridos, 1017, 1018  
polisacáridos, 1019-20  
entropía y, 1011  
proteínas. *Véase* Proteína(s)  
radios iónicos y, 245
- Bisfenol A, 725
- Bisulfato, ion, 59
- Bisulfatos (hidrogenosulfatos), 890
- Bisulfitos, 889
- Bloque f, metales del, 226
- Bocio, 879
- Bohr, modelo de, 207-9, 212, 213  
estados energéticos del átomo de hidrógeno, 208-9  
limitaciones del, 209
- Bohr, Niels, 205, 207-9
- Boltzmann, constante de, 751
- Boltzmann, Ludwig, 750-51
- Bomba  
atómica, 851  
calorimétrica (a volumen constante), 171-74
- Borano, aniones, 910
- Boranos, 909
- Bórax, 910
- Born-Haber, ciclo de, 280
- Born, Max, 280
- Boro (B), 909-11  
configuración electrónica del, 222, 225  
símbolo de Lewis del, 277
- Borohidruro de sodio, 910
- Bosch, Karl, 579
- Botulismo, 894
- Boyle, ley de, 371-72, 377-78, 388
- Boyle, Robert, 371
- Bragg, William y Lawrence, 436
- Bromo (Br), 263, 879  
magnitudes termodinámicas del, 1041  
propiedades del, 262  
reacciones del  
con aluminio, 255  
con óxido nítrico, 553-54
- 2-Bromopentano, 1010
- Bromuro  
de metilo, 542  
ion, 556
- Bronce, 71
- Brønsted, Johannes, 614
- Brønsted-Lowry, ácidos y bases de, 614-19  
fuerzas relativas de, 618-19  
iones H<sup>+</sup> en agua y, 614-15  
pares conjugados ácido-base, 616-17, 639  
reacciones de transferencia de protones, 615-16, 619, 629, 870  
polaridad y, 644-45
- Buceo de altura, gases de la sangre y, 496
- Buckminster Fuller, R., 439
- Buckminsterfulereno (buckybola), 439, 869
- Buechler, William J., 935
- Bureta, 17
- Butadieno, 354, 361
- Butano, 183, 448, 987, 989, 990  
combustión del, 96  
en celdas de combustible, 18
- 2-Butanona (metiletilcetona), 1005
- Buteno, 362, 994
- 2-Butino, 997
- Cadaverina, 640
- Cade, John, 259
- Cadena  
lateral de aminoácido, 515  
lineal, hidrocarburos de, 988  
ramificada, hidrocarburos de, 988
- Cadera, reemplazos de, 467
- Cadmio, ion, química biológica del, 245
- CaF<sub>2</sub>, 683-85
- Cafeína, 519
- Cal (óxido de calcio), 81, 904
- Cal-carbonato, proceso de, 723
- Cal-carbonato, vidrio de, 908-9
- Cal viva (óxido de calcio), 81, 904
- Calcinación, 922
- Calcio (Ca)  
configuración electrónica del, 225  
iones, 55  
magnitudes termodinámicas del, 1041  
propiedades del, 260  
reacciones del  
con agua, 260  
con oxígeno, 128
- Calcita, 682, 903-4
- Calcocita, 765
- Calcógenos (grupo 6A), 48, 413  
tendencias de grupo de los, 261-62
- Calcopirita, 921
- Cálculos  
biliare, 1004  
cifras significativas en los, 22-24  
con varias variables, 377
- Calentamiento, curvas de, 421-23
- Calor, 154, 156-58, 162. *Véase también* Entalpía(s) (H)  
cambio de energía interna y, 159-60  
de combustión, 172  
de condensación, 421  
de congelación, 421  
de depositación, 421  
de fusión ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ), 176, 420  
de sublimación, 421  
de vaporización, 420  
transferencia de, 173  
entropía y, 744-45
- Caloría (Cal), 155
- Calorimetría, 169-74  
a presión constante, 170-71  
bomba calorimétrica (a volumen constante), 171-74  
capacidad calorífica y calor específico, 169-70
- Calorímetro de taza de café, 170-71
- Cambio(s), 10-11. *Véase también* Reacción(es)  
de energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ), 756-59, 762-64, 799
- del metabolismo celular, 765
- de entropía ( $\delta S$ ), 757
- de expansión, 745
- del universo ( $\Delta S_{\text{univ}}$ ), 746
- en reacciones, 753-54
- en sistema aislado, 746
- físicos, 10
- químicos. *Véase* Reacción(es)
- Campo(s)  
cristalino  
colores y, 970-71  
configuraciones electrónicas de complejos octaédricos, 971-72  
de complejos tetraédricos y planos cuadrados, 972-73  
octaédrico, 969  
orbitales d y, 968-70  
teoría del, 968-75  
débil, ligandos de, 970  
fuerte, ligandos de, 970
- Cáncer  
por radiación, 855-56  
pulmonar, 858  
tratamiento de, con química nuclear, 830-32, 857-58
- Candela, 14
- Cantidad-volumen, relación de, 373-74
- Cantidades  
estequiométricamente equivalentes, 95-96  
vectoriales, 328
- Capa(s)  
de electrones, 213  
de valencia expandidas, 299-300, 323-26  
externa (de valencia), orbitales de, 237  
modelo de, del núcleo, 837
- Capacidad calorífica, 169-70  
molar, 169
- Captura de electrones, 834, 836
- Carácter  
metálico, 252  
no metálico, 252-53
- Carbohidratos, 181, 1017-20  
disacáridos, 1018-19  
monosacáridos, 1017, 1018  
polisacáridos, 1019-20
- Carbón vegetal, 901
- Carbonato(s), 126-27, 903-4, 922  
de calcio (piedra caliza), 236, 723, 923  
calor específico del, 169  
descomposición del, 81, 587  
disolución del, 684  
eliminación de dióxido de azufre con, 713  
precipitación de, 678  
reacción de, con ácido clorhídrico, 405  
de dimetilo, 725  
de magnesio, 405  
ion, 636  
metálicos, descomposición de, 80
- Carbonilación, 773, 1006
- Carbonilo, grupo, compuestos con, 1004-9  
ácidos carboxílicos, 1005-6  
aldehídos y cetonas, 1005

- aminas y amidas, 1009  
ésteres, 1007-8
- Carbonilo de níquel, 403, 609
- Carbono (C), 900-905  
alótropos de, 868-69, 900-901  
14, 841-42  
trazadores de, 845  
compuestos  
  inorgánicos de, 905  
  orgánicos de. *Véase* Química orgánica  
configuración electrónica del, 222  
geometrías alrededor del, 984  
isótopos de, 43  
magnitudes termodinámicas del, 1041  
masa atómica media del, 45  
nanotubos de, 19  
necesidad de, de los organismos vivos, 55  
otros elementos del grupo 4A comparados con el, 906  
óxidos de, 901-3. *Véase también* Dióxido de carbono; Monóxido de carbono  
  símbolo de Lewis del, 277
- Carbono-carbono, enlaces, 906
- Carborundum<sup>ms</sup> (carburo de silicio) propiedades del, 468
- Carboxihemoglobina, 714
- Carboxilato, anión, 647-48
- Carboxilo, grupo, 647
- Carburo(s), 904-5  
covalentes, 905  
de calcio, 904  
  reacción del, con agua, 401  
de ditungsteno, películas de, 475  
de silicio (Carborundum<sup>ms</sup>), 469-70, 480, 905  
  propiedades del, 468  
intersticiales, 904  
iónicos, 904
- Carga(s)  
de complejos metálicos, 952-54  
electrónica, 41  
iónicas, 53-54  
nuclear  
  efectiva ( $Z_{ef}$ ), 239-41  
  radios iónicos y, 243-46  
  parciales, 294
- Carga/masa, relación de, 38
- Caries dental, 688  
  fluoruración y, 688
- Catalasa, 560
- Catálisis, 527, 555-62  
  enzimas, 245, 527, 559-63, 1016  
  eficiencia de, 561  
  en la fijación de nitrógeno, 561-62  
  especificidad de las, 560  
  inhibición de, 561  
  equilibrios y, 601-3  
  heterogénea, 557-59  
  homogénea, 556-57
- Catalizadores de craqueo, 557
- Catión(es), 54, 57-58, 786  
  análisis cualitativo del grupo de, 693-95  
  de no metales, 57  
  definición de, 52
- reacción de, con agua, 642  
  tamaños de, 243-44
- Cátodo, 785, 786
- Cavendish, Henry, 871
- Caverna(s)  
  del Mamut (Kentucky), 904  
  de Carlsbad (Nuevo México), 904
- Celda(s)  
  electrolíticas, 812  
  galvánicas (voltaicas), 784-88, 801.  
  *Véase también* Baterías de concentración, 801-3, 804  
  fuerza electromotriz (fem) de, 788-96  
  agentes oxidantes y reductores, 794-96  
  efectos de la concentración en, 798-96, 805  
  equilibrio y, 803-5  
  potenciales estándar de reducción (media celda;  $\Delta E^\circ_{red}$ ), 789-94  
  punto de vista molecular del proceso de electrodo, 787-88  
  representación abreviada de, 826  
  trabajo realizado por, 816-18  
  solares (dispositivos foto-voltaicos), 185-86  
  unitaria(s), 430-33  
  cúbica  
  centrada en el cuerpo, 432  
  centrada en las caras, 432  
  primitiva, 432  
  voltaicas (galvánicas), 784-88, 801.  
  *Véase también* Baterías de concentración, 801-3, 804  
  fuerza electromotriz (fem) de, 788-96  
  agentes oxidantes y reductores, 794-96  
  efectos de la concentración en la, 798-805  
  equilibrio y, 803-5  
  potenciales estándar de reducción (de media celda,  $E^\circ_{red}$ ), 789-94  
  punto de vista molecular de los procesos de electrodo, 787-88  
  representación abreviada de, 826  
  trabajo realizado por, 817-18
- Celsius, escala, 15, 16
- Células fotorreceptoras, 342
- Celulosa, 1019-20
- Cementita, 935
- Centímetro cúbico, 16
- Cerámicas, 467-70  
  aplicaciones de, 470  
  composites, 469-70  
  procesamiento de, 468-69  
  superconductoras, 471-72
- Cero absoluto, 16, 373
- Ceros significativos, 22
- Cesio (Cs), 224, 258, 286  
  Cesio - 137, 857
- Cetena, 359
- Cetonas, 64, 1005
- CFCS, 443, 542, 710-11
- Chadwick, James, 41
- Challenger (1986), desastre del, 166
- Charles, Jacques, 372
- Charles, ley de, 372-73, 378
- Cianuro de hidrógeno, 905
- Cianuros, 649-50, 905
- Cicloalcanos, 992-93
- 1,4-Ciclohexadieno, 1001
- Ciclohexano, 72, 1001
- Ciclopropano, 404
- Ciclos, 200  
  por segundo, 201
- Ciclotrón, 839
- Ciencia central, la química como, 3
- Cifras significativas, 21-24, 1037
- Cinabrio, 446, 921
- Cinética  
  molecular, teoría, 386-89, 394, 543  
  leyes de los gases y, 388  
  química. *Véase* Velocidades de reacción
- Circonio, 468
- Cis, isómeros, 951, 963
- Cisplatino, 361, 963
- cis-Poliisopreno, 461
- Cisteína, 1012
- Cis-trans, isomerización, 362
- Citocromo, 828
- Citosina, 1021, 1022
- Citrato de litio, 259
- Clausius-Clapeyron, ecuación de, 427
- Clausius, Rudolf, 386, 389
- Claustalita, 445
- Clima, 716-18
- Clorato  
  de potasio, 385, 555  
  sales de, 881
- Clorhidrato  
  de anfetamina, 640  
  de aminas, 640
- Clorito de sodio, 881
- Cloro (Cl), 263, 722, 877-79  
  afinidad electrónica del, 251  
  con metano, 302-3  
  con monóxido de carbono, 582  
  con ozono, 710-11  
  con sodio, 277-78  
  disolución de, en agua, 726  
  energía de la primera ionización del, 250-51  
  enlace covalente del, 283  
  espectro de masas del, 45  
  oxiácidos del, 646  
  propiedades del, 262  
  reacciones del  
  símbolo de Lewis del, 277
- Clorofilas, 956, 958
- Clorofluorocarbonos (CFCS), 443, 542, 710-11
- Cloroformo, 505
- Cloruro(s)  
  de bario, 88  
  de bario dihidratado, 290  
  de butilo, 528-30  
  de calcio, 506  
  de cobalto(II), 490, 598-99  
  de hidrógeno, 62  
  momento dipolar del, 294  
  reacciones del
- con agua, 614, 615  
  con amoniaco, 404  
  de hierro(III), hexahidrato de, 490  
  de metilo, 411, 725  
  de plomo(II), disolución de, 586  
  de polivinilo (PVC), 457, 460, 610, 878  
  de potasio, 742  
  de sodio, 54, 275  
  densidad del, 17  
  disolución en agua, 486-87  
  electrólisis de  
  acuoso, 813-14  
  fundido, 812-13  
  estructura cristalina del, 278, 432-33  
  formación de, 280  
  de vinilo, 878  
  insolubles, 693  
  ion, 52
- Clostridium botulinum*, 894
- Coagulación, 514
- Coágulos sanguíneos, 466
- Cobalto - 60, 832, 839
- Cobalto, "cañón" de, 858  
  vidrio de, 909
- Cobalto(III)  
  complejos de amoniaco de, 950-51  
  configuración electrónica del, 972
- Cobre (Cu), 930, 941-42  
  configuración electrónica del, 228  
  electrorrefinación, 928-29  
  estructura del, 930  
  extracción de, de calcocita, 765  
  oxidación de, 132  
  reacción de, con ácido nítrico, 10-11
- Cobre(I), sales de, 460
- Cociente de reacción (Q), 591, 756, 799  
  constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) y, 690
- Cocina, 426
- Coefficientes, 76, 77, 83  
  de la ecuación balanceada, 95, 139
- Colesterol, 1003, 1004
- Colisiones  
  moleculares, 392-93  
  modelo de, 527, 543-44
- Coloides, 511-16  
  eliminación de partículas coloidales, 514-15  
  hidrofílicos e hidrofóbicos, 513-14  
  tipos de, 512
- Colorantes  
  azoicos, 361  
  orgánicos, 353-54  
  azoicos, 361
- Colores  
  complementarios, 967  
  de compuestos de coordinación, 966-67  
  de transferencia de carga, 974  
  teoría del campo cristalino y, 970-71
- Combinación, reacciones de, 80
- Combustible(s)  
  celdas de, 18, 808-9  
  fósiles, 183, 184  
  termoquímica de los, 183-84

- Combustión  
   análisis por, 94-95  
   calor de, 172  
   entalpías de, 176  
   reacciones de, 82-83, 130
- Complejo(s)  
   activado (estado de transición), 545  
   metálicos, 950-54  
     cargas, números de coordinación y geometrías de, 952-54  
     enlace metal-ligando, 952, 968-70  
     teoría de Werner y, 950-52  
   octaédricos, configuraciones electrónicas de, 971-72  
   planos cuadrados, teoría del campo cristalino de, 972-73  
   tetraédricos, teoría del campo cristalino de, 972-73
- Componentes  
   de mezclas, 8  
   de una disolución, 485  
   volátiles, disoluciones ideales con dos o más, 503
- Comportamiento ondulatorio de la materia, 210-12
- Composición, 2  
   constante, ley de (ley de las proporciones definidas), 7, 36  
   porcentual a partir de fórmulas, 84-85
- Compuesto(s), 6, 7, 36  
   binarios, nombres y fórmulas de, 62  
   con grupo carbonilo, 1004-9  
     ácidos carboxílicos, 1005-7  
     aldehídos y cetonas, 1005  
     aminas y amidas, 1009  
     ésteres, 1007-8  
   de coordinación. *Véase* Coordinación, compuestos de metales con no metales, 254  
   hidrogenados de nitrógeno, 892  
   interhalógenos, 360, 880  
   intermetálicos, 935-36  
   iónicos, 54-55  
     cargas de iones en, 253  
     comportamiento electrofítico de, 123  
   de metales alcalinos, 118  
   disolución o precipitación de, 678  
   en agua, 115  
   energías de red de, 278-81  
   formación de, 278  
   guía de solubilidad de, 118-19  
   nombres y fórmulas de, 57-61, 290  
   aniones, 58-60  
   cationes, 57-58  
   masas de, 44  
   moleculares, 49-51  
   binarios, 62  
   comportamiento electrofítico de los, 123  
   en agua, 115-16  
   nomenclatura de, 290  
   neutros, números de oxidación de, 129
- nombres de. *Véase* Nomenclatura orgánica, 56. *Véase también* Química orgánica con oxígeno, 869-70 volátiles, 724
- Concentración(es), 113, 134-39, 497-502. *Véase también* Estequiometría de disoluciones  
   celdas de, 801-3, 804  
   conversión de unidades de, 500-502  
   de electrólito, 135-36  
   de equilibrio, cálculo de, 592-94  
   de reactivo o producto, cambios de, 594-96  
   de referencia, 586  
   de sustancia sólida, 586-87  
   definición de, 134  
   dilución, 137-39  
   efectos de la, en la fem de celda, 798-805  
     celdas de concentración, 801-4  
     ecuación de Nernst, 799-801  
   en fracción molar, 499  
   en partes por billón (ppb), 498  
   en partes por millón (ppm), 498, 705  
   en porcentaje en masa, 498  
   molaridad, 499, 501  
   molaridad, 134-37, 499, 501  
   velocidades de reacción y, 526, 529, 532-42  
     cambio de, con el tiempo, 537-42  
   ecuaciones de velocidad, 533-37
- Condensación  
   calor de, 421  
   polimerización por, 457-58  
   polímero de, 465, 774  
   reacción de, 457, 469, 897, 898, 1004 con alcohol, 1007
- Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (Cumbre de la Tierra), 703
- Configuración(es) electrónica(s), 220-28  
   anómalas, 228  
   condensadas, 223  
   de complejos octaédricos, 971-72  
   de iones, 249-50, 280-81  
   de lantánidos y actínidos, 224-25  
   de metales de transición, 223-24, 937-39  
   propiedades moleculares y, 350-52  
   regla de Hund, 221-23  
   tabla periódica y, 225-28
- Congelación  
   abatimiento del punto de, 506-7  
   calor de, 421  
   punto de, 428
- Conos, 342
- Conservación de la masa, ley de (ley de conservación de la materia), 36, 75
- Constante(s)  
   de Boltzmann, 751  
   de desintegración, 842  
   de disociación  
     ácida. *Véase* Disociación ácida ( $K_a$ ), constante de
- básica ( $K_b$ ), 636-37, 639-41, 1045  
   de equilibrio. *Véase* Equilibrio ( $K_{eq}$ ), constante de acuoso, 1044-45  
   de Faraday, 797  
   de formación ( $K_f$ ), 687  
   de la ley de Henry, 496  
   de los gases, 375  
   de Planck, 203  
   de Rydberg, 207, 209  
   de van der Waals, 395  
   de velocidad, 533, 536, 547  
   del producto de solubilidad. *Véase* *bajo* Equilibrios de solubilidad del producto iónico, 620, 639  
   molal de abatimiento del punto de congelación, 506  
   molal de elevación del punto de ebullición, 505
- Contador de centelleo, 845
- Contaminación  
   del agua, 721  
   smog, 715-16  
   térmica, 497
- Contaminantes  
   clorofluorocarbonos (CFC), 443, 542, 710-11  
   dióxido de azufre, 712-13  
   en la atmósfera urbana, 712  
   hidrocarburos como, 716  
   monóxido de carbono, 713-14  
   óxidos de nitrógeno, 715
- Convección, 173
- Conversión(es),  
   en las que interviene el volumen, 26-27  
   factores de, 24-27
- Convertidor(es)  
   para refinación de hierro, 924-25  
   catalíticos, 559, 716
- Cooper, Leon, 472
- Coordinación  
   compuestos de, 948-81  
   colores de, 966-67, 970-71  
   de transferencia de carga, 974  
   complejos metálicos, 950-54  
   cargas, números de coordinación y geometrías, 952-54  
   enlace metal-ligando, 952, 968-70  
   teoría de Werner y, 950-52  
   isomería de, 961-65  
   estereoisomería, 962-65  
   estructural, 962  
   ligandos, 950, 952  
   bidentados, 954-55  
   de campo débil y de campo fuerte, 970  
   de sistemas vivos, 956-59  
   monodentados, 954  
   polidentados (agentes quelantes), 954-59  
   magnetismo de, 968  
   nomenclatura de, 960-61  
   teoría del campo cristalino, 968-75  
   colores y, 970-71
- configuraciones electrónicas de complejos octaédricos, 971-72  
   de complejos tetraédricos y planos cuadrados, 972-73  
   orbitales *d* y, 968-70  
   teoría del orbital molecular de, 973  
   esfera de, 951  
   números de, 435, 951  
   de complejos metálicos, 952-54
- Copolímeros, 458, 467
- Coque, 901, 923
- Corales, 236
- Corazón, biomateriales para sustituir y reparar el, 465-66
- Corriente eléctrica, unidad SI básica de, 14
- Corrosión, 128, 809-12  
   de hierro, 776, 809-12  
   prevención de, 810-12
- Coulomb, ley de, 42, 239
- Coulombs, 816
- COX-1, enzima, 19
- COX-2, enzima, 19
- Craqueo, 992-93
- Creación, 508
- Creutz-Taube, complejo de, 979
- Crick, Francis, 436
- Criolita, 927, 928
- Criptón (Kr), 224, 264  
   propiedades del, 263
- Cristal de plomo, 909
- Cristales  
   difracción de rayos X por, 436  
   líquidos (LCD), 452-55  
   fases de, 452-54  
   pantallas de, 455
- Cristalinidad de polímeros, 459
- Cristalitos, 935
- Cristalización, 491
- Cromato  
   de sodio, 940  
   ion, 974
- Cromatografía, 12  
   en papel, 12
- Cromo (Cr), 440, 940  
   configuración electrónica del, 228
- Crutzen, Paul, 710
- CsCl, 438
- Cuantización de la energía, 202-3
- Cuanto (quantum), 203
- Cuarzo, 430, 431, 908
- Cubo, volumen del, 16
- Cuerpo humano  
   elementos del, 6  
   óxido nítrico y metabolismo del, 352  
   regulación de temperatura del, 173  
   negro, radiación de, 202
- Cumbre de la Tierra (Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo), 703
- Curie (Ci), 842-43
- Curie, Marie, 39
- Curie, Pierre, 39
- Curio - 242, 840



- Curl, Robert, 439  
Cyalume<sup>®</sup>, 542
- d*, orbitales atómicos, 217  
teoría del campo cristalino y, 968-70
- d*, orbitales moleculares, hibridación con, 335
- d-d*, transición, 970  
de alcanos, 994
- $\Delta$ , símbolo, 78
- Dacrón<sup>MR</sup>, 465, 466
- Dalton, John, 36, 37, 46, 383
- Dalton, ley de, de las presiones parciales, 383
- Datos, 13
- Davy, Humphry, 797
- De Broglie, Louis, 210
- Debyes (D), 288
- Decano, viscosidad del, 418
- Demócrito, 36
- Densidad, 17-20  
de energía, 808  
de probabilidad, 212  
de un gas, relación entre la masa molar y la, 379-81  
electrónica, 213  
de moléculas, 282-83  
de orbitales *p*, 216  
de orbitales *s*, 215-16
- Deposición  
calor de, 421  
electrónica, 474-75
- Desalinización, 719-20
- Descarboxilación, reacciones de, 771
- Descomposición, reacciones de, 80-81
- Descompresión (enfermedad del buzo), malestar por, 496
- Desdoblamiento del campo cristalino, energía de, 970
- Desintegración  
constante de, 842  
radiactiva, 832, 836  
razón de neutrones a protones y, 836  
tipos de, 833-34  
velocidades de, 840-44  
métodos de fechado con base en, 841-44  
vida media y, 840-43
- Desorden, 735, 741, 750-51. *Véase también* Entropía(s)  
formación de soluciones y, 489-90
- Desoxirribosa, 1021
- Desproporción, 826, 886
- Destilación, 12, 503, 719  
fraccionada, 503
- Detector de rayos X, 436
- Detergentes, 898-99
- Deuteración, 871
- Deuterio, 854, 871
- Dextrorrotatorio, 965
- Dextrosa. *Véase* Glucosa
- Diácido, 458
- Diálisis, 514-515
- Diamagnetismo, 350, 351
- Diamante, 869, 900-901  
diferencias de energía del, 932  
estructura del, 437-38  
pélculas finas de, 476
- Diamina, 458
- Diborano, 909
- Diboruro de magnesio, 472
- 1,2-Dicloroetano, 446
- Diclorometano, 446, 447
- Diesel en celdas de combustible, 18
- Diferencia de potencial, 788
- Difracción, 436  
de electrones, 211  
rejilla de, 436
- Difusión, trayectoria media libre y, 392-93
- Dilución, 137-39
- Dimetilfosfinoetano (dmpe), 979
- 2,2-Dimetilpropano (neopentano), 412, 989
- Dinamita, 304
- Dióxido  
de azufre, 712-13  
disuelto en agua, 884  
en la atmósfera, 711  
de carbono, 380, 901, 902-3  
a partir de reacciones ácido-base, 126-27  
análisis por combustión y, 94  
atmosférico, 98, 711  
calor específico del, 169  
diagrama de fases del, 429  
efecto de invernadero y, 98  
en la troposfera, 716-18  
enlaces del, 284, 328  
forma molecular del, 320  
fórmula del, 50  
modelo tridimensional del, 2  
reacción de, con agua, 114, 245, 255-56  
supercrítico, 424, 725  
temperatura y presión críticas del, 423  
de cloro, 405, 727  
de nitrógeno, 575-76, 580-81, 894  
de plomo, 806  
de titanio (óxido de titanio(IV)), 290
- Dipolo de enlace, 328
- Dipolo-dipolo, fuerzas, 410-11, 416, 435
- Disacáridos, 1018-19
- Discos CD-R, 353-54
- Disilicato, ion, 906
- Disociación, 115  
ácida ( $K_a$ ), constante de, 628-34, 1044  
cálculo de, a partir del pH, 629-30  
cálculo del pH a partir de la, 630-34  
constante de disociación básica ( $K_b$ ) y, 639-41  
de ácidos polipróticos, 634-35  
de reacciones de hidrólisis, 650  
básica ( $K_b$ ), constante de, 636-37, 1045  
constante de disociación ácida y, 639-41
- Disolución(es), 8, 484-523  
ácidas, 116  
acuosas, 113-16, 661. *Véase también* Equilibrios ácidos-base  
compuestos iónicos en agua, 115  
compuestos moleculares en agua, 115-16  
definición de, 113  
electrólisis de, 114-15, 813-15  
electrólitos fuertes y débiles, 116  
expresión de la constante de equilibrio de, 620  
aleaciones en, 934  
amortiguadoras, 664-71  
ácidos o bases fuertes en, 668-71  
adición de ácidos o bases fuertes a, 668-71  
capacidad amortiguadora y pH, 666-68  
composición y acción de las, 664-66  
la sangre como, 511-669  
básica, balanceo de reacciones de oxidación-reducción en, 783-84  
coloides, 511-16  
eliminación de partículas coloidales, 514-15  
hidrofílicos e hidrofóbicos, 513-14  
tipos de, 512  
componentes de, 485  
concentración de, 485  
en fracción molar, 499  
en partes por billón (ppb), 498  
en partes por millón (ppm), 498, 705  
en porcentaje en masa, 498  
molalidad, 499, 501  
molaridad, 134-37, 499, 501  
unidades de conversión de, 500-502  
de reserva, 137  
de sales, propiedades ácido-base de las, 641-44  
efecto combinado del catión y el anión, 642-44  
reacción del anión con agua, 641-42  
reacción del catión con agua, 642  
definición de, 114, 485  
ejemplos de, 485, 486  
estándar, 140  
estequiometría de, 139-44  
titulaciones, 140-44  
ácido-base, 140-41, 671-77  
formación de, 486-90  
cambios de energía y, 487-90  
espontaneidad, desorden y, 489-90  
reacciones y, 490  
hipertónicas, 508  
hipotónicas, 508  
ideales, 503, 504  
isotónicas, 508  
neutras, 620  
pH de las, 622  
no saturadas, 491  
propiedades coligativas de las, 502-11  
abatimiento del punto de congelación, 506-7  
de disoluciones de electrólitos, 511  
determinación de la masa molar con base en, 509-10  
elevación del punto de ebullición, 504-5  
ósmosis, 507-9  
reducción de la presión de vapor, 502-4  
saturadas, 491, 678  
separación de, 11-12  
sobresaturadas, 491
- Disolvente(s), 114, 485  
el agua como, 661  
favorables para el ambiente, 724-25  
fluidos supercríticos como, 424
- Dispositivos fotovoltaicos (celdas solares), 185-86
- Distribuciones de carga en las moléculas, 288-89
- Disulfuro de carbono, 905
- División  
cifras significativas en la, 23  
en notación exponencial, 1035
- DNA (ácido desoxirribonucleico), 982, 1020-23  
estructura de doble hélice del, 436  
síntesis de proteínas y, 1023
- Doble(s)  
enlaces, 284, 985, 995  
conjugados, 354, 958  
enlace  $\pi$  en, 338-39  
longitud de, 305  
rotación en torno a, 995  
flecha en ecuaciones, 116  
hélice, 436, 1022-23
- Dolomita, 903
- Dominios electrónicos, 318-19  
axiales, 325  
de enlaces múltiples, 323  
ecuatoriales, 325  
geometría de, 320
- Dopaje (impurificación), 932
- Dopantes (impurificantes), 472
- Dosímetro de placa, 845
- Downs, celda de, 926-27
- Du Pont, 724
- Dubnio, 49
- Ductilidad, 930
- Dumas, técnica del bulbo de, 401
- Duraluminio, 935
- Ebullición  
elevación del punto de, 504-5  
normal, punto de, 426
- Ecuación(es), 76, 79  
balanceadas, 76-78, 95-99  
coeficientes de, 95, 139  
información cuantitativa de, 95-99  
coeficientes de, 83  
cuadrática, 1038-39  
doble flecha en, 116  
iónicas, 120-21  
completa, 120  
de reacciones en disolución acuosa, 120-21  
neta, 120-21  
molecular, 120  
nucleares, 832-33  
termoquímicas, 166-67

- Edema, 509
- Efecto(s)
- isotópico cinético, 871
  - biológicos de la radiación, 855-59
    - dosis y, 856
    - radón, 856-58
    - terapéuticos, 857-58
- Eficacia biológica relativa (EBR), 856
- Einstein, Albert, 39, 204-5, 852
- Einstein, teoría de la relatividad de, 13
- Eje internuclear, 337
- Eka-aluminio, 238
- Eka-silicio, 238-239
- Elastómeros, 458-59, 465
- Electrocardiografía, 804
- Electrodo(s), 785
  - activos, electrólisis con, 815-16
  - estándar de hidrógeno (SHE), 790-91
  - punto de vista molecular de
    - procesos de electrodos, 787-88
- Electrólisis. *Véase bajo* Electroquímica
- Electrólito(s)
- ácidos y bases fuertes como, 625
  - concentración de, 135-36
  - fuertes y débiles, 116, 123-24
    - identificación de, 123-24
  - propiedades coligativas de los, 511
- Electromagnetismo, 42
- Electrometalurgia, 926-29
  - del aluminio, 927-28
  - del sodio, 926-27
  - refinación de cobre, 928-29
- Electrón(es), 37-38, 41, 834
  - centrales, 223
  - de enlace, 345
  - de valencia, 223
    - carga nuclear efectiva experimentada por, 240-41
    - formación de enlaces y, 276
  - deslocalizados, 931
  - escudamiento (protección) de, 240
  - excitación de, por la luz, 353-54
  - no apareados, 221
  - no enlazantes, ángulos de enlace y, 323
  - número impar de, 298
  - $\pi$  deslocalizados, 353-54
  - promoción de, 332
- Electronegatividad, 294
  - de no metales, 868
  - enlaces y, 285-87
- Electroquímica, 776-829. *Véase también*
- Oxidación-reducción (redox),
  - reacciones de,
- baterías, 805-9
  - alcalinas, 807
  - celdas de combustible, 18, 808-9
  - de níquel y cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio, 807-8
  - de plomo y ácido, 806-7
  - primarias y secundarias, 806
- celdas voltaicas (galvánicas), 784-88, 801
  - punto de vista molecular de los procesos de electrodo, 87-88
  - representación abreviada de, 826
  - trabajo realizado por, 816-18
- corrosión, 128, 809-12
  - de hierro, 776, 809-12
- definición de, 777
- electrólisis, 812-19
  - aspectos cuantitativos de la, 816-17
  - con electrodos activos, 815-16
  - de metales (electrometalurgia), 926-29
  - de soluciones acuosas, 114-15, 813-15
  - trabajo eléctrico, 817-19
- fem de celda, 788-96
  - agentes oxidantes y reductores, 779, 794-96
  - efectos de la concentración en la, 798-805
  - equilibrio y, 803-5
  - potenciales estándar de
    - reducción (de media celda,  $E^{\circ}_{red}$ ), 789-94, 1046
- Elemento(s), 6-7
  - definición de, 2
  - necesarios para los organismos vivos, 55
  - número de protones de los, 43
  - oligoelementos, 55
  - propiedades periódicas de los. *Véase* Propiedades periódicas de los elementos
  - representativos (de los grupos principales), 226
  - transuránicos, 839-40
- Elevación del punto de ebullición,
  - constante molal de, 505
- Empaque
  - compacto hexagonal, 435
  - cúbico compacto, 435
- Emulsificación, 514
- Enantiómeros (isómeros ópticos), 964-65, 1010, 1013
- Energía(s), 154-58. *Véase también* Entalpía(s) ( $H$ ); Calor; Termodinámica
  - banda de, 931-32
  - cambios de
    - concomitantes a los cambios de fase, 420-21
    - en reacciones nucleares, 846-50
    - energía nuclear de enlace, 847-50
    - formación de soluciones y, 487-89
  - cinética, 154-55
    - media, 408
  - conservación de la, 158, 736. *Véase también* Termodinámica,
    - primera ley de la
  - cuantización de la, 202-3
  - de activación, 544-49, 735
    - catálisis y, 557, 601
    - determinación de la, 547-49
  - de activación, 544-49, 735
    - catálisis y, 557, 601
    - determinación de, 547-49
  - de apareamiento de espines, 971-72
  - de biomasa, 184
  - de combustibles fósiles, 183, 184
  - de desdoblamiento del campo cristalino, 970
  - de ionización, 246-51
- afinidad electrónica contra, 251
- configuraciones electrónicas
  - de los iones y, 249-50
  - de los elementos
    - alcalinotérreos, 260
    - de los metales, 253
  - electronegatividad y, 285
  - sucesivas, variaciones de las, 246-47
  - tendencias periódicas de, 247-49
- de orbitales, 218
- de red, 278-81
  - definición de, 157
  - densidad de, 808
  - diagrama de, 159
    - del óxido nítrico, 353
- electrostática, 155
- eólica, 184
- geotérmica, 184
- hidroeléctrica, 184
- interna ( $E$ ), 158-59, 161-62
- interna ( $\delta E$ ), cambio de, 174
- libre ( $G$ ), 755-67
  - cambios de energía libre
    - estándar ( $\delta G^{\circ}$ ), 756-59, 762-65
    - constante de equilibrio y, 762-67
    - espontaneidad y, 755
    - temperatura y, 759-62
  - libre ( $\delta G$ ), cambio de, 755, 756, 757, 799
    - fem y, 797-98
  - libre estándar de formación ( $\delta G_f^{\circ}$ ), 756-59
  - masa y, 846
  - no renovable, 184
  - nuclear, 183, 184
  - potencial, 154-55
  - química, 155
  - radiante, 200, 706
  - renovable, 184
  - sistema y entorno, 155-56, 158, 159
  - solar, 184-86, 1011
    - absorbida por la clorofila, 958
  - térmica, 155
  - transferencia de, 156-58
  - unidades de energía, 155
- Enfermedad del buzo (malestar por descompresión), 496
- Enlace(s)
- carbono-carbono, 906
  - covalente(s), 275, 276, 282-84, 435
    - entalpías de enlace y fuerza de los, 300-6
    - fuerzas intermoleculares
      - comparadas con, 409
    - incumplimientos de la regla del octeto en, 298-300
    - polares y no polares, 285
    - traslape de orbitales y, 330-51
  - cruzados en polímeros, 460-63
  - de valencia, teoría del, 330-37
  - dobles, 284, 338-39, 985, 995
    - conjugados, 354, 958
    - longitud de, 305
    - rotación del, 995
  - electronegatividad y, 285-87
  - electrones
    - de valencia y, 276
    - internos y, 347
- en complejos de metales de transición. *Véase* Teoría del campo cristalino,
- en sólidos, 435-41
- estructuras
  - de Lewis, 290-95
    - carga formal, 292-95
    - de resonancia, 295-97, 340
    - del benceno, 297
    - del ion nitrato, 296
    - del ozono, 295-96
- iónicos, 275, 276, 277-82
  - configuraciones electrónicas de los iones y, 280-81
  - energética de formación, 278-79
  - iones
    - de metales de transición, 281-82
    - iones platiómicos, 282
  - isomería de, 962
  - metal-ligando, 952
  - metálicos, 276, 435, 930-33
    - modelo del mar de electrones de los, 930-31
    - modelo del orbital molecular de (teoría de bandas), 931-33
  - modelo RPENV y, 332, 335
  - momentos dipolares, 288-89
  - múltiples, 64
    - ángulos de enlace y, 323
    - dominios electrónicos de, 323
    - geometría molecular y, 337-43
  - nomenclatura de, 290
  - orbitales híbridos y, 331-37
    - con orbitales  $d$ , 335, 336
  - enlaces pi ( $\pi$ ) y, 338-41
    - $sp$ , 332-33, 336
    - $sp^2$  y  $sp^3$ , 333-35, 336
  - peptídico, 1013-14
  - pi ( $\pi$ ), 337-43, 353-54, 868
    - conjugados, 354
    - deslocalizados, 340-41
    - en dobles enlaces, 338-39
    - en la química de la visión, 342
    - en triples enlaces, 339
    - fuerza de los, 338
    - pruebas de, 338-39
  - polaridad de, 285-88
    - excepciones a, 298-300
    - regla del octeto, 276-77
  - rotaciones en torno a, 988, 995
  - sencillos, 64, 284, 985
    - longitud de los, 305
    - rotaciones en torno a, 988
  - sigma ( $\sigma$ ), 337-38
  - símbolos de Lewis, 276, 277, 283-84
  - tipos de, 241, 274-313. *Véase también* Orbitales moleculares (OM)
  - triples, 284, 985
    - longitud de los, 305
    - orbitales híbridos y, 339-40
- Enmohecimiento. *Véase* Corrosión
- Ensayos experimentales, 21
- Enstatita, 907
- Entalpía(s)
  - ( $\Delta H$ ), cambio de, 735
  - de formación de disoluciones, 487
  - ley de Hess y, 174-76

- diagrama de, 166-67  
estándar de formación, 177-78  
(*H*), 163-68, 755. *Véase también*  
Calor  
como función de estado, 164  
de combustión, 176  
de enlace, 300-306  
configuraciones  
  electrónicas y, 351  
de enlaces  $\pi$ , 868  
entalpías de reacciones y,  
  302-5  
longitud de enlace y, 305-6  
de formación, 176-80  
estándar, 177-78  
para calcular entalpías de  
  reacción, 178-80  
de fusión, 176  
de reacción ( $\Delta H_r$ ), 166-68,  
  178-80, 302-5  
de vaporización, 176  
definición de, 163-64  
energía libre y, 759  
procesos espontáneos y, 168
- Entorno, 155-56, 158, 159  
  cambios de entropía en el, 754
- Entropía(s), 489, 742-55  
  absoluta, 753-54  
  bioquímica y, 1011  
  de activación, 774  
  de expansión, 745  
  de reacciones, 753-54  
  de un sistema aislado, 751  
  del universo ( $\Delta S_{\text{univ}}$ ), 746  
  efecto del quelato y, 956-57  
  energía libre y, 759  
  interpretación molecular de la,  
  748-52  
  molar estándar, 753  
  segunda ley de la termodinámica  
  y, 745-48  
  temperatura y, 749-50  
  transferencia de calor y temperatura  
  relacionados con la, 744-45  
  vida y, 747
- Environmental Protection Agency  
(EPA), 858, 900
- Enzimas, 245, 527, 559-63, 1016  
  eficiencia de las, 561  
  en la fijación de nitrógeno, 561-62  
  especificidad de las, 560  
  inhibición de, 561
- Enzima-sustrato, complejo, 560
- Epsom, sales de, 107
- Equilibrio(s), 574-611, 735  
  ácido-base, 612-59  
  ácidos y bases de Brønsted-  
  Lowry, 614-619  
  fuerzas relativas de, 618-19  
  iones  $H^+$  en agua y, 614-15  
  pares conjugados ácido-  
  base, 616-17  
  reacciones de transferencia  
  de protones, 615-16,  
  619, 29, 644-45, 870  
  ácidos y bases de Lewis,  
  648-52  
  concepto de receptor/  
  donador de pares de  
  electrones, 648-49  
  iones metálicos y, 650-52,  
  686-89  
  ácidos y bases débiles, 122-23,  
  618, 627-38  
  ácidos polipróticos, 634-36,  
  677  
  constante de disociación  
  ácida ( $K_a$ ) de, 628-34  
  efecto del ion común en,  
  662-64  
  porcentaje de ionización  
  de, 632-33  
  tipos de 637-38  
  ácidos y bases fuertes, 122-23,  
  618, 625-27  
  en disoluciones  
  amortiguadoras, 668-71  
  autoionización del agua, 620-625  
  producto iónico, 620-24  
  de disoluciones salinas, 641-44  
  efecto combinado de  
  aniones y cationes,  
  642-44  
  reacción de  
  de los cationes con el  
  agua, 642  
  los aniones con el  
  agua, 641-42  
  definiciones de Arrhenius, 614,  
  616  
  en sustancias orgánicas, 985  
  escala de pH, 621-25  
  medición, 624-25  
  otras escalas "p", 624  
  estructura química y, 644-48  
  ácidos  
  binarios, 645  
  carboxílicos, 647-48  
  factores que influyen en la  
  fuerza de los ácidos,  
  644-45  
  oxiácidos, 645-47  
  relación entre la constante de  
  disociación ácida ( $K_a$ ) y la  
  constante de disociación  
  básica ( $K_b$ ), 639-41  
  acuoso, 660-701  
  concepto de, 577-78  
  dinámico, 425-26, 427, 491  
  efecto del ion común, 662-64  
  solubilidad y, 678-83  
  constante del producto  
  de solubilidad ( $K_{ps}$ ),  
  678-1, 690  
  en el análisis cualitativo de  
  elementos metálicos, 962-6  
  fem de celda y, 803-5  
  heterogéneo, 586-88  
  homogéneo, 586  
  precipitación y separación de  
  iones, 690-92  
  principio de Le Châtelier,  
  594-603, 662  
  cambio(s)  
  control de emisiones  
  de óxido de  
  nitrógeno y, 603  
  de concentración de  
  reactivo o producto,  
  594-96  
  de temperatura,  
  598-601  
  de volumen y presión,  
  596-98  
  efectos del catalizador,  
  601-3  
  soluciones amortiguadoras,  
  664-71  
  ácidos o bases fuertes en,  
  668-71  
  capacidad amortiguadora  
  y pH, 666-68  
  composición y acción de,  
  664-66  
  la sangre como, 669  
  titulaciones ácido/base,  
  140-41, 671-77  
  de ácidos polipróticos, 677  
  débiles, 672-77  
  fuertes, 671-73  
  de solubilidad, 678-81  
  cociente de reacción ( $Q$ ) y, 690  
  constante del producto de  
  solubilidad ( $K_{ps}$ ), 678-81,  
  1045  
  limitaciones de, 682  
  solubilidad contra, 679-81  
  dinámico, 425-26, 427, 491  
  en medio acuoso, constantes de,  
  1044-45  
  expresión de la constante de, 580  
  de soluciones acuosas, 620  
  homogéneos, 586  
  ( $K_{eq}$ ), constante de, 578-86, 627-28,  
  735  
  aplicaciones de la, 590-94  
  cálculo de, 588-90  
  energía libre de Gibbs y, 762-67  
  evaluación de, 580-82  
  magnitud de la, 582-83  
  sentido de la ecuación química  
  y, 583-85  
  unidades de la, 586  
  mezcla de, 578
- Equivalencia de la titulación, punto  
de, 140, 671
- Errores de redondeo, 24
- Escandio (Sc), 1043
- Escoria, 922, 924
- Escudamiento (protección) de  
electrones, 240
- Esfera(s)  
de coordinación  
  octaédrica, 954  
  isómeros de, 962  
empaquete compacto de, 434-35  
y palitos, modelo de, 51
- Espectador, iones, 120
- Espectro(s), 206  
  continuo, 206  
  de absorción, 967  
  de emisión, 202  
  electromagnético, 201
- Espectrómetro, 532  
  de masas de electroatomización, 34
- Espectros Espectroscopia  
fotoelectrónica (PES), 271
- Espin(es)  
  alto, complejo de, 972  
  bajo, complejo de, 972  
  electrónico, 218-19  
  (*m*s), número cuántico magnético  
  de, 218-19  
  nuclear, formación de imágenes por  
  resonancia magnética (MRI) y,  
  220  
  paralelos, 222
- Estabilidad(es)  
  cinturón de, 835  
  de sustancias orgánicas, 984-85  
  nuclear, 835-38  
  número(s)  
  par contra impar de  
  nucleones, 837-38  
  mágicos y, 837-38  
  razón de neutrones a protones,  
  835-36  
  series radiactivas, 837
- Estabilización aromática, 1001
- Estado(s)  
  basal, 208, 214, 220-21  
  cambios de, 10  
  de la materia, 5  
  de transición (complejo activado),  
  545  
  de un gas, 370  
  energéticos del hidrógeno, 208-9  
  estándar, 176  
  excitado, 208, 214  
  función(es) de, 161-62, 737  
  la entalpía como, 164
- Estaño (Sn), 905
- Estearato  
  de sodio, 513-14  
  ion, 985
- Estequiometría, 74-111  
  de disoluciones, 139-44  
  de media reacción, 816  
  titulaciones, 140-44, 671-77  
  definición de, 75  
  ecuaciones químicas, 76-79  
  balanceadas, 76-78, 95-99  
  fórmulas empíricas, 91-95  
  análisis por combustión, 94-95  
  fórmula molecular a partir de, 93  
  mol, 14, 86-91  
  interconversión de masas y,  
  89-91  
  interconversión de molaridad,  
  volumen y, 136-37  
  masa molar y, 87-89  
  pesos formulares, 83-85  
  reactivos limitantes, 99-103  
  rendimientos teóricos y, 102-3  
  reacciones de combinación, 80  
  reacciones de combustión, 82-83  
  reacciones de descomposición,  
  80-81  
  velocidades de reacción y, 530-32
- Etereoisomería, 962-65
- Ésteres, 478, 1007-8
- Estimación de respuestas, 25
- Estratosfera, 704
- Estroncio (Sr), 225, 260
- Estroncio - 90, 840, 853
- Estructura(s)  
  atómica, 37-44. *Véase también*  
  Estructura electrónica  
  descubrimiento de la, 37-41  
  átomo nuclear, 39-41

- radiactividad y, 38-39  
 rayos catódicos y electrones, 37-38  
 modelo del "pudding de pasas" de la, 39-40  
 punto de vista moderno de la, 41-44  
 isótopos, números atómicos y números de masa, 43-44  
 cristalina, 408  
 del cloruro de sodio, 278, 432-33  
 cúbicas de sólidos metálicos, 440  
 electrónica, 198-235  
 comportamiento ondulatorio de la materia y, 210-12  
 cuantización de la energía y, 202-3  
 de átomos con muchos electrones, 218-20  
 definición de, 199  
 espectro de líneas y, 205-7  
 fotones y, 203-5  
 mecánica cuántica (ondulatoria), 199, 212-15  
 modelo de Bohr y, 207-9, 212, 213  
 estados energéticos del hidrógeno, 208-9  
 limitaciones, 209  
 naturaleza ondulatoria de la luz y, 200-202  
 orbitales atómicos, 212-17  
*d*, 217, 968-70  
*f*, 217  
 números cuánticos y, 208, 213-15, 218-19  
*p*, 216-17  
*s*, 215-216  
 primaria de las proteínas, 1015  
 química, 2  
 atómica. Véase Estructura atómica; Estructura electrónica  
 equilibrios ácido-base y, 613-77  
 de ácidos binarios, 645  
 de ácidos carboxílicos, 647-48  
 factores que influyen en la fuerza de un ácido, 644-45  
 oxiácidos, 645-47  
 secundaria de las proteínas, 1015  
 terciaria de las proteínas, 1016  
 Etanal (acetaldehído), 1005, 1006  
 propiedades del, 411  
 Etanamida (acetamida), 1009  
 Etano, 63, 183, 986  
 1,2-Etanodiol. Véase Etilenglicol  
 Etanol, 2-3, 63, 444, 493, 985, 993, 1003, 1006, 1007  
 constantes molales de elevación del punto de ebullición y de abatimiento del punto de congelación, 505  
 densidad del, 17  
 entalpía estándar de formación del, 177  
 modelo tridimensional del, 2  
 presión de vapor del, 426  
 Éter(es), 1004  
 etílico, 1004  
 presión de vapor del, 426  
 metílico, 411  
 polifenilénico (ppe), 462  
*t*-butilmetílico (MTBE), 993  
 Etilamina, 1009  
 Etilendiamina (en), 954-55, 956-57  
 Etilendiaminotetraacetato, ion ([EDTA]<sup>4-</sup>), 955, 956  
 Etilenglicol, 2-3, 447, 502, 1003, 1004  
 densidad del, 17  
 modelo tridimensional del, 2  
 presión de vapor del, 426  
 Etileno (eteno), 64, 152, 456, 986, 994  
 fórmula del, 50  
 geometría molecular del, 338-39  
 reacciones del  
 con halógenos, 997  
 con hidrógeno, 557-58  
 Etilmetilcetona (2-butanona), 1005  
 Etilo, grupo, 558  
 Eutrofización, 721  
 Evaporación, 173, 425  
 Exactitud en la medición, 21  
 Exceso, reactivos en, 100  
 Excitación por radiación, 855  
 Expansión  
 isotérmica de un gas, 750-51  
 cambio de entropía de, 745  
 Explicación tentativa (hipótesis), 13  
 Explosivos, 304  
 Extracción de cobre metálico de calcoita, 765  
*f*, orbital, 217  
 Fahrenheit, escala, 15, 16  
 Faraday (F), 797  
 constante de, 797-98  
 Faraday, Michael, 797  
 Fármacos de litio, 259  
 Fase(s)  
 cambios de  
 curvas de calentamiento, 421-23  
 energía que acompañan a, 420-21  
 líquidos, 419-24  
 temperatura y presión críticas, 423-24  
 condensadas, 408  
 diagramas de, 427-30  
 liquidocristalina  
 colestérica, 454  
 esméctica, 453  
 nemática, 453  
 Fe<sup>3+</sup>, 649-50  
 Fechado por radiocarbono, 841-44  
 Fem de celda, 788-96  
 agentes oxidantes y reductores, 779, 794-96  
 cambio de energía libre de Gibbs y, 797-98  
 efectos de la concentración en la, 798-805  
 celdas de concentración, 801-3, 804  
 ecuación de Nernst, 799-801, 803  
 equilibrio y, 803-5  
 espontaneidad de la reacción y, 794, 796-97  
 estándar (potencial estándar de celda), 789  
 potenciales estándar de reducción (de media celda,  $E^{\circ}_{red}$ ), 789-94, 1046  
 FeMo, cofactor, 561-62  
 Fenilalanina, 1012  
 Fenilamina (anilina), 1009  
 Fenilmetanamida (benzamida), 1009  
 Fenol, 72, 437, 1003, 1004  
 como ácido, 628  
 Fenolfaleína, 66, 140-41, 625  
 Fermi, Enrico, 852  
 Ferricianuro, ion, 649-50  
 Ferricromo, 959  
 Ferrocromo, 934  
 Ferromagnetismo, 939  
 Fertilizantes, 257  
 fósforo en, 898, 899  
 nitrogenados, 891  
 Fibra(s), 459  
 sencilla, cadena de silicato de, 907  
 de carbono y materiales compuestos ("composites"), 902  
 "Fijar", 890  
 Filtración, 11  
 Filtro superconductor, 473  
 Fisión nuclear, 850-53  
 reactores que utilizan, 851-53  
 residuos de la, 853  
 Fitoplancton, 18  
 Fluido(s)  
 extracelular (FEC), 804  
 intracelular (FIC), 804  
 supercríticos, 724  
 extracción con, 424  
 Flujo térmico  
 medición de. Véase Calorimetría temperatura y, 15  
 Fluór (F), 263, 286, 876-78  
 número de oxidación del, 129  
 polaridad del, 286, 287  
 propiedades del, 262  
 reacción del, con yodo, 405  
 símbolo de Lewis del, 277  
 Fluorescencia, 37  
 Fluorita, 430, 438  
 Fluoroapatita, 688  
 Fluorocarbonos, 522  
 Fluoruración, caries dental y, 688  
 Fluoruro(s)  
 de hidrógeno, polaridad del, 286-288  
 de litio, 286-88  
 de xenón, 875-76  
 Forma  
 elemental, 128  
 molecular. Véase Geometría molecular  
 Formación(es)  
 cársicas, 684  
 ( $K_p$ ), constantes de, 687  
 reacciones de, 179  
 Formaldehído (metanal), 340, 463, 1005  
 Fórmula(s)  
 composición porcentual a partir de, 84-85  
 de ácidos, 61-62  
 empíricas, 50-51, 91-95  
 análisis por combustión, 94-95  
 fórmula molecular a partir de, 93  
 subíndices de, 83, 93  
 estructural, 51  
 condensada, 987  
 molecular, 50-51, 93  
 a partir de la fórmula empírica, 93  
 de complejos metálicos, 952-54  
 subíndices de la, 93  
 moléculas y, 49-50  
 Fosfato(s)  
 como agentes secuestrantes, 955  
 de calcio, 896  
 estructuras de Lewis del ion, 300  
 insolubles, 694  
 trisódico, 657  
 Fosfina, 423  
 Fósforo (P), 845, 895-900  
 alótropos de, 896  
 blanco, 896  
 impurificación (dopado) de silicio con, 932-33  
 oxicompuestos de, 897-900  
 presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del, 896  
 símbolo de Lewis del, 845, 895-900  
 Fosgeno, 305-6, 323, 582, 725  
 Fotocopiadoras (888)  
 Fotodescomposición, 709  
 Fotodisociación, 706-7  
 Fotoeléctrico, efecto, 202-5  
 Fotoionización, 707-8  
 Fotones, 203-5, 833  
 de alta energía, 833  
 Fotosíntesis, hierro y, 18  
 Fracción Mol, 499  
 presiones parciales y, 384-85  
 Franklin, Rosalind, 436  
 Frecuencia, 200, 201  
 factor de, 546  
 Freón-11<sup>MR</sup>, 710  
 Friedel-Crafts, reacción de, 1001  
 Frisch, Otto, 852  
 Fructosa, 1017  
 Fuerza(s), 156, 367-68  
 básica, 42  
 de adhesión, 419  
 de cohesión, 419  
 de enlace, 985  
 fuerza del ácido y, 645  
 dipolo-dipolo, 410-11, 416, 435  
 electromotriz (fem). Véase Fem de celda  
 intermoleculares, 407, 409-17  
 de atracción, 394  
 en fases esmécticas, 453  
 en la formación de disoluciones, 486-87  
 en líquidos, 408  
 en sólidos, 408  
 enlace covalente comparado con, 409  
 de van der Waals  
 comparación de, 416-417  
 de dispersión de London, 411-13, 416, 435  
 dipolo-dipolo, 410-11, 416, 435

- puentes de hidrógeno, 412, 413-16, 435, 493
- geometría molecular y, 412
- ion-dipolo, 410
- ley de Raoult y, 504
- presión y, 409
- tensión superficial y, 418-19
- ion-dipolo, 410
- iónica (actividad iónica), efectos de la, 682
- nucleares, 42, 835
- débil, 42
- fuertes, 42, 835
- Fulerenos, 439, 869, 900, 901
- Fundición, 922
- Fusión, 420
- calor (entalpía) de ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ), 176, 420
- normal, punto de, 428
- nuclear, 854-55
- puntos de, 409, 428, 429
- de metales de transición, 931
- Galena, 406
- Galio (Ga)
- configuración electrónica del, 225
- silicio impurificado con, 933
- Galvani, Luigi, 804
- Galvanoplastia, 815-16
- Gamma ( $\gamma$ ), radiación, 39, 833, 855, 858
- Ganga, 921
- Gas(es), 5, 364-405, 408
- características de los, 366
- de agua, 873
- de la sangre, buceo de altura y, 496
- difusión y trayectoria media libre de, 392-93
- ecuación del gas ideal, 375-82, 389, 577
- leyes de los gases y, 377-79
- relación entre densidad del gas y masa molar y, 379-81
- volumenes de gas en reacciones y, 381-82
- estado de los, 370
- expansión de, 738-41
- isotérmica de, 750-51
- formación de, reacciones ácido-base con, 126-27
- ideal, 375
- definición de, 375
- ecuación del, 375-82, 389, 577
- leyes de los gases y, 377-79
- relación entre densidad del gas y masa molar y, 379-81
- volumenes de gas en las reacciones y, 381-82
- inertes, 264
- leyes de los, 370-74, 377-79, 388
- de Avogadro (relación cantidad-volumen), 373-74, 378
- de Boyle (relación presión-volumen), 371-72, 377-78, 388
- de Charles (relación temperatura-volumen), 372-73, 378
- de efusión de Graham, 390-92
- ecuación del gas ideal y, 377-79
- teoría cinética molecular y, 388
- mezclas de, 383-86
- natural, 183, 382. *Véase también*
- Metano
- combustión de, 736
- nobles, 48, 276, 366, 875-76
- (raros) (grupo 8A), 48, 49, 276, 366, 875-76
- tendencias de grupo de los, 263-65
- presión de, 367-70, 387, 393
- parcial, 383-86
- propiedades de los, 408
- reales, 393-97
- ecuación de van der Waals, 394-97
- recolección de, sobre agua, 385-86
- separaciones de, 392
- sólidos y líquidos comparados con, 366
- solubilidad de, 492, 495-97
- temperatura absoluta de, 387
- teoría cinética molecular de los, 386-89, 394
- leyes de los gases y, 388
- Gasoductos, 382
- Gasolina, 503, 992-93
- características detonantes de la, 992
- de destilación directa, 992
- Gay-Lussac, Joseph Louis, 373
- Geiger, contador, 845
- Gel, 469
- Geometría
- angular, 317, 321
- bipiramidal trigonal, 317, 323-25, 335
- molecular, 314-63
- atracción intermolecular y, 412
- de balancín, 324
- de complejos metálicos, 952-54
- de forma de T, 316, 317, 324
- definición de, 320
- enlaces
- covalentes y, 330-31
- múltiples y, 337-43
- lineal, 317, 319, 321, 324, 333, 984
- hibridación *sp* y, 333
- modelo de repulsión de pares electrónicos del nivel de valencia (RPENV) de la, 316, 318-28
- base del, 319
- de moléculas
- con capas de valencia expandidas, 323-26
- más grandes, 326-27
- electrones no enlazantes y enlaces múltiples, 323
- teoría del enlace-valencia y, 332, 335
- orbitales
- híbridos y, 331-37
- con orbitales *d*, 335, 336
- sp*, 332-33, 336
- sp*<sup>2</sup> y *sp*<sup>3</sup>, 333-36
- moleculares (OM) y, 343-46
- absorción de luz y, 353-54
- de la molécula de hidrógeno, 343-45
- de moléculas
- diatómicas de la segunda fila, 346-55
- de orbitales atómicos 2*p*, 347-48
- orden de enlace y, 345-46
- polaridad molecular (de enlaces) y, 328-30
- octaédrica, 317, 319, 324, 325, 954
- hibridación de orbitales *d* y, 335
- piramidal
- cuadrada, 324
- trigonal, 316-17, 319-21
- plana
- cuadrada, 324, 954
- trigonal, 316, 317, 319, 321, 984
- hibridación *sp*<sup>2</sup> y *sp*<sup>3</sup> y, 333-35
- tetraédrica, 316, 317, 319, 320, 321, 954, 984
- Gerlach, Walter, 219
- Germanio (Ge), 238, 239, 905, 916
- diferencias de energía en el, 932
- Gibbs ( $\Delta G$ ), energía libre de, 755-67
- cambio(s) de energía libre de, 755-57, 799
- fem y, 797-98
- estándar ( $\Delta G^\circ$ ), 756-59, 762-65
- constante de equilibrio y, 762-67
- espontaneidad y, 755
- temperatura y, 759-62
- Gibbs, Josiah Willard, 755
- Glicerina, 894
- Glicerol (1,2,3-propanotriol), 148, 1003, 1004
- Glicilalanina, 1013
- Glicina, 359, 649, 1012-14
- Globos
- de aire caliente, 372
- más ligeros que el aire, 373
- meteorológicos, 371
- Glucógeno, 1019
- Glucosa, 181, 958, 985
- estructura de la, 493
- fórmula molecular de la, 1017
- oxidación de la, 401, 765
- peso molecular de la, 84
- Goodyear, Charles, 460, 461
- Gota de aceite, experimento de Millikan de la, 38
- Goudsmit, Samuel, 218
- Grado médico, 464
- Grados de libertad de las moléculas, 748-49
- Gráficas, 1039
- Grafito, 869, 900, 902
- estructura del, 437, 438
- Graham, ley de efusión de, 390-92
- Graham, Thomas, 390
- Grasas, 181
- Gravedad, 42, 154-55, 367
- Gray (Gy), 856
- Grigg, C. L., 259
- Grupo(s)
- 1A, elementos del. *Véase* Metales alcalinos
- 2A, elementos del. *Véase* Metales alcalinotérreos
- 4A, 900-909. *Véase también*
- Carbono (C); Silicio (Si)
- características generales del, 905-6
- hidruros del, 413
- 5A, elementos del, 252, 890-900. *Véase también* Nitrógeno (N); Fósforo (P)
- características generales de los, 895-96
- 6A (calcógenos), elementos del, 48, 413, 886-90. *Véase también*
- Oxígeno (O)
- características generales de los, 886
- presencia y preparación de los, 887
- propiedades y usos de los, 887-88
- sulfuros de, 888-89
- tendencias de grupo de los, 261-62
- 7A, elementos del. *Véase* Halógenos
- 8A (gases nobles), elementos del, 48, 49, 276, 366, 875-76
- tendencias de grupo de los, 263-65
- de la tabla periódica, 47-48
- funcionales, 63, 985, 1001-4
- alcoholes, 1003-4
- éteres, 1004
- principales (representativos), elementos de los, 226
- Guanina, 1021, 1022
- Guldberg, Cato Maximilian, 580
- H<sup>+</sup>, iones, 121
- concentraciones de
- ecuación de velocidad y, 622
- valores de pH y, 622-23
- en agua, 614-15
- reacción de, con amoníaco, 648
- H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 127
- Haber (Haber-Bosch), proceso de síntesis de amoníaco de, 578-80, 588-89, 594, 891
- cambios de energía libre en el, 755-56
- catálisis en el, 601-2
- efectos de la presión y el volumen en el, 596-98
- efectos de la temperatura en el, 594-96
- Haber, Fritz, 280, 579, 588-89, 601-2
- Halógenos, 48, 876-81
- afinidades electrónicas de los, 251, 252
- como agente oxidante, 794
- compuestos interhalógenos, 360, 880
- formación de iones en, 54
- hidrógeno. *Véase* Hidrógeno (H)
- moleculares, 50
- números de oxidación de los, 129
- oxiácidos y oxianiones de, 880-81
- propiedades y preparación de los, 877-78

- reacción de los, con etileno, 997  
 tendencias de grupo de los, 262-63  
 usos de los, 878-79
- Halogenuros**  
 de fósforo, 896  
 de hidrógeno, 289, 879-80
- Hall, Charles M., 927, 928  
 Hall, proceso, 927  
 HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 116, 121  
 Heisenberg, Werner, 211  
 Hélice  $\alpha$ , 1015-16
- Helio (He)**, 875  
 aparato detector de fugas de, 391  
 configuración electrónica del, 221  
 molécula hipotética de, 344, 345  
 propiedades del, 263
- Helio - 4**, energía nuclear de enlace del, 849
- Hematita, 923  
 Hemo, 714, 956, 957  
 Hemoglobina, 515, 669, 713-14, 958  
 Hemolisis, 508  
 Henderson-Hasselbach, ecuación de, 666  
 Henry, constante de la ley de, 496  
 Henry, ley de, 496
- Heptano**, 992  
 viscosidad del, 418
- Héroult, Paul, 928
- Herrumbre, protección de autos contra la, 725-26
- Hertz (Hz), 201
- Hess, ley de, 174-76, 178
- Heterótrofos, 747
- Hexabarbital, 523
- Hexafluorobenceno, 447
- Hexafluoruro de uranio, 998
- Hexano**  
 reacción de, con tetracloruro de carbono, 488  
 solubilidades de alcoholes en, 493  
 viscosidad del, 418
- HFC-134a, 711
- HgCl<sub>2</sub>, 91-92
- Hibridación, 331
- Hidracina, 892
- Hidratación, 487, 650  
 agua de, 490
- Hidratos, 490
- Hidrazobenceno, 361
- hidro-*, prefijo, 61
- Hidrocarburo(s)**, 63, 492, 986-87  
 aromáticos, 72, 986, 1000-1001  
 como contaminantes, 716  
 de cadena lineal, 988  
 de cadena ramificada, 988  
 derivados oxigenados de,  
 combustión de, 82-83  
 insaturados, 64, 986, 994-1001  
 alquenos, 986, 994-95, 997-98  
 alquinos, 986, 996-98  
 aromáticos, 72, 986, 1000-1001  
 saturados (alcanos), 63, 986-94,  
 1002-3  
 cicloalcanos, 992-93  
 derivados de, 63-65  
 estructura de los, 988  
 isómeros estructurales de, 988  
 nomenclatura de, 989-92  
 reacciones de, 994  
 sin quemar, 559
- Hidrofluorocarbonos**, 711
- Hidrogenación**, 997
- Hidrógeno (H)**, 871-74, 879-80  
 agua y oxígeno comparados con, 7  
 combustión de, 76, 166  
 compuestos binarios de, 873-74  
 de reacciones de oxidación, 130  
 ecuación de Schrödinger del, 212-13  
 en celdas de combustible, 18  
 energía de ionización del, 261  
 espectro de líneas del, 206-7  
 espín nuclear del, 220  
 estados energéticos del, 208-9  
 halogenuros de, 879-80  
 longitudes de enlace y  
 momentos dipolares de, 289  
 isótopos de, 871  
 magnitudes termodinámicas del,  
 1042  
 molecular (H<sub>2</sub>), 50, 872  
 atracciones y repulsiones en el,  
 282  
 como agente reductor, 794  
 enlace covalente en el, 282-83  
 orbitales moleculares del,  
 343-45  
 reacción del, con oxígeno, 808  
 número de oxidación del, 129  
 orbitales del, 214-15  
 preparación de, 401, 872-73  
 propiedades del, 872  
 reacciones del  
 con etileno, 557-58  
 con metales, 261  
 con no metales, 261  
 tendencias de grupo del, 261  
 usos del, 873
- Hidrogenosulfatos**, 890
- Hidrogenosulfitos (bisulfitos)**, 889
- Hidrólisis**, 641  
 constantes de disociación ácida de,  
 650  
 de iones metálicos, 650-52
- Hidrometalurgia**, 925-26
- Hidronio, ion, 614-15
- Hidrosfera, 703
- Hidrosulfuro, ion, 636
- Hidroxiapatita, 260, 688
- Hidróxido(s)**  
 de bario octahidratado, 161  
 de magnesio, 125  
 de metales  
 alcalinos, 122  
 iónicos, 626-27  
 alcalinotérreos, 123  
 iónicos, 626-27  
 de sodio (NaOH), 614  
 titulación de ácido  
 acético con, 673-76  
 clorhídrico con, 671-73  
 insolubles en base, 694  
 iones, 122  
 metálicos, 689-90
- Hidroxilamina**, 636
- Hidroxitolueno butilado**, 521
- Hidruro(s)**  
 de calcio, 401, 874  
 intersticiales, 874  
 iones, 257, 872, 874  
 iónicos, 627, 873-74
- metálicos, 874  
 moleculares, 874
- Hielo**  
 fusión del, 168  
 seco®, 903
- Hierro (Fe)**, 56, 58, 839, 849, 940-41  
 anemia por deficiencia de, 959  
 calor específico del, 169  
 corrosión del, 776, 809-12  
 prevención de la, 810-12  
 densidad del, 17  
 en la mioglobina y la hemoglobina,  
 958  
 en lingotes, 923  
 fotosíntesis y, 18  
 galvanizado, 811  
 magnitudes termodinámicas del,  
 1042  
 oxidación de, 746  
 pirometalurgia del, 923-24
- Hindenburg (1937)*, desastre del, 166,  
 167
- Hipertensión**, 370
- hipo-*, prefijo, 58
- Hipoclorito**  
 de sodio, 638, 879  
 ion, 636  
 sales de, 881
- Hipotálamo**, 173
- Hipotermia**, 173
- Hipótesis (explicación tentativa)**, 13
- HOMO-LUMO**, diferencia, 353-54
- Homoquiralidad**, 1016
- Honda Insight, 185
- Hulla, 98, 183-84  
 combustión de, 712  
 gasificación de, 184
- Humedad relativa, 448
- Hund, regla de, 221-23
- Hundimientos, 684-85
- ico*, sufijo, 57, 61  
*-ilo*, sufijo, 990, 1014
- Imágenes médicas**, formación de,  
 220
- Imán permanente**, 939-40
- Incertidumbre**  
 en la medición, 20-24  
 cifras significativas, 21-24  
 precisión y exactitud, 21  
 principio de, 211-12
- Indicadores ácido-base**, 140, 625
- Indio (In)**, 225
- Indol**, 1031
- Industria química**, 4
- Información**  
 cuantitativa, 95-99  
 tabulación de, 377
- Ingeniería**, polímeros de, 462
- Inhibidores de la acidez**, 127
- Injertos vasculares**, 466
- Insolación**, 173
- Insolubilidad**, 118
- Intensidad luminosa**, unidad SI básica  
 de, 14
- Intercambio**  
 de iones para ablandar agua, 723  
 (metátesis), reacciones de, 119
- Interhalógenos**, compuestos, 360, 880
- Intermediario**, 550, 553-54
- Invernadero**, efecto de, 716, 903  
 dióxido de carbono y, 98  
 metano y, 717
- io*, sufijo, 57
- Ion(es)**, 52-54  
 complejos, 687-89, 950  
 solubilidad y, 687-89  
 común, efecto del, 662-64  
 solubilidad y, 681-83  
 conducción eléctrica por, 114  
 configuraciones electrónicas de,  
 249-50, 280-81  
 -dipolo, fuerzas, 410  
 dipolo (zwitterión), 649, 1012  
 espectadores, 120  
 metálicos  
 ácidos y bases de Lewis y,  
 686-89  
 disoluciones ácidas y, 642  
 hidrólisis de, 950-52  
 números de coordinación de,  
 953  
 monoatómicos, 57  
 aniones, 58  
 número de oxidación de, 129  
 necesidad de, de los organismos  
 vivos, 55  
 negativos. Véase Anión(es)  
 orientación de moléculas polares  
 hacia, 410  
 poliatómicos, 53, 57, 58  
 positivos. Véase Cation(es)  
 precipitación y separación de,  
 690-92  
 serie isoelectrónica de, 244-46
- Ionización**  
 de ácidos débiles, reacción de,  
 627-28  
 energía de, 246-51  
 afinidad electrónica comparada  
 con, 251  
 configuraciones electrónicas  
 de iones y, 249-50  
 de elementos alcalinotérreos,  
 260  
 de metales, 253  
 electronegatividad y, 285  
 sucesivas, variaciones de las,  
 246-47  
 tendencias periódicas de,  
 247-49  
 porcentaje de, 632-33
- Iredale**, S. S. Peter, 776
- Iridio (Ir)**, 445
- Isobutano (2-metilpropano)**, 989
- Isomería**, 358, 961-65  
*cis-trans*, 362  
 estereoisomería, 962-65  
 estructural, 962, 988  
 geométrica, 963, 995  
 óptica (enantiómeros), 964-65,  
 1010, 1013
- Isooctano (2,2,4-trimetilpentano)**, 992
- Isopentano (2-metilbutano)**, 989
- Isopreno**, 461
- Isótopos**, 43-44  
 sintéticos, 839
- ito*, sufijo, 58, 59, 61
- IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)**, 989-90

- Jeringa, 17  
 Joule (J), 155  
 Joule, James, 155
- Kelvin, escala, 14-16, 373  
 Kelvin, Lord (William Thomson), 373  
 Kennedy, Joseph, 49  
 Kevlar<sup>MR</sup>, 479  
 Kilogramo, 14, 15  
 Kilojoules (kJ), 155  
 Kioto, Protocolos de, 703  
 Knoop, valor, 480  
 Knowles, W. S., 965  
 Kroto, Harry, 439
- Lactosa, 1018  
 Lagos, lluvia ácida y daño a los, 712  
 Laminilla de oro, experimento de la, 40-41  
 Lantánidos, 224-25  
 contracción de, 937  
 Láser, rayo, 206  
 Latidos cardiacos, 804  
 Lavado en seco, 725  
 Lavoisier, Antoine, 75, 76, 871, 881  
 Le Châtelier, Henry-Louis, 594  
 Le Châtelier, principio de, 594-603, 662  
 cambio(s) de  
 concentración de reactivos o productos, 594-96  
 temperatura, 598-601  
 volumen y presión, 596-98  
 control de emisiones de óxido nítrico y, 603  
 efectos del catalizador, 601-3  
 Lechada, 713  
 Leche de magnesia, 125  
 Leucemia, 856  
 Levorrotatorio, 965  
 Lewis, ácidos y bases de, 648-52  
 concepto de receptor/donador de pares de electrones, 648-49  
 iones metálicos y, 650-52, 686-89  
 Lewis, estructuras de, 290-95, 316  
 carga formal, 292-95  
 Lewis, G. N., 276, 282, 648  
 Lewis, símbolos de, 276-77, 283-84  
 Lexan<sup>MR</sup>, 725  
 Ley científica, 13  
 Ligando(s), 950, 952  
 a metal (LMCT), transición de transferencia de carga de, 974  
 bidentados, 954-55  
 de campo débil y de campo fuerte, 970  
 en sistemas vivos, 956-59  
 monodentados, 954  
 nomenclatura de, 960-61  
 polidentados (agentes quelantes), 954-59  
 reacción de intercambio de, 980  
 Líneas, espectros de, 205-7  
 Líquenes, 956  
 Líquido(s), 5, 407-30  
 cambios de fase en, 419-24  
 cambios energéticos  
 concomitantes a, 420-21  
 curvas de calentamiento, 421-23  
 temperatura y presión críticas, 423-24
- comparación molecular de sólidos y, 408-9  
 de enfriamiento, 852  
 diagramas de fases, 427-30  
 fuerzas intermoleculares de atracción en, 408  
 miscibles e inmiscibles, 492  
 presión de vapor, 425-27  
 propiedades de los, 408  
 tensión superficial de los, 418-19  
 viscosidad de, 418  
 Lisina, 649, 1012  
 Lisozima, 520  
 Litio (Li), 258  
 baterías de ion, 807-8  
 configuración electrónica del, 221, 222  
 fármacos de, 259  
 ion, 794  
 magnitudes termodinámicas del, 1042  
 orbitales moleculares del, 346-47  
 símbolo de Lewis del, 277  
 Litosfera, 920  
 Litro, 16  
 Lixiviación, 925  
 "Lo similar disuelve a lo similar", 494  
 Lóbulos de orbitales, 216, 217  
 Logaritmos, 1036-38  
 comunes, 1036-37  
 naturales, 1037  
 London, Fritz, 411  
 London, fuerzas de dispersión de, 411-13, 416, 435  
 Longitud(es), 14  
 de enlace  
 configuraciones electrónicas y, 351  
 distancia internuclear y, 331  
 entalpías de enlace y, 305-6  
 radios atómicos y, 242  
 de onda, 200-201  
 Lowry, Thomas, 614  
 Luray, cavernas de, Virginia, 660  
 Luz  
 circularmente polarizada, 1016  
 dispersión de, por partículas coloidales, 512  
 excitación electrónica por, 333-54  
 naturaleza ondulatoria de la, 200-202  
 polarizada en un plano, 965  
 velocidad de la, 200  
 visible, 200  
 Llave y cerradura, modelo de, 560  
 Lluvia ácida, 712-13
- Macromoléculas, 459  
 Madera balsa, densidad de la, 17  
 Magnesio (Mg), 401  
 afinidad electrónica del, 251  
 carga nuclear efectiva del, 240  
 configuración electrónica del, 225  
 ion, 958  
 magnitudes termodinámicas del, 1042  
 propiedades del, 260  
 reacción de, con oxígeno, 80, 81  
 símbolo de Lewis del, 277  
 Magnesita, 903
- Magnetismo, 939-40  
 de compuestos de coordinación, 968  
 diamagnetismo, 350, 351  
 paramagnetismo, 350, 351, 939, 968  
 Magnetita, 923  
 Malaquita, 8, 920  
 Maleabilidad, 930  
 Manganeso (Mn), 956  
 magnitudes termodinámicas del, 1042  
 sales de manganeso (II), 460  
 Manhattan, Proyecto, 852  
 Maníaco depresiva (trastorno afectivo bipolar), enfermedad, 259  
 Manómetro, 369  
 Manto de Turín, 841  
 Mar de electrones, modelo del, de los enlaces metálicos, 930-31  
 Marcapasos, células, 804  
 Marconi, Guglielmo, 707  
 Marsden, Ernest, 40  
 Masa(s), 14-15  
 atómicas, 75. Véase también  
 Estequiometría  
 escala de, 44  
 medias (pesos atómicos), 44-46  
 conservación de la, 36, 75  
 crítica, 851  
 de compuestos, 44  
 defecto de, 847-49  
 energía y, 846  
 espectro de, 45  
 espectrómetro de, 45  
 de electroatomización, 34  
 interconversión  
 de moles y, 89-91  
 de número de unidades de fórmula y, 90  
 molar, 87-89, 509-10  
 densidad de los gases en relación con la, 379-81  
 determinación de, mediante propiedades coligativas, 509-10  
 velocidad de efusión y, 390  
 números de, 43-44, 832  
 porcentaje en, 498  
 supercrítica, 851  
 Máscara Dorada de Agamenón, 918  
 Materia, 5-12  
 clasificaciones de los(a), 5-9  
 compuestos, 6, 7  
 elementos, 6-7  
 estados de la, 5  
 mezclas, 6, 8  
 sustancias puras, 6  
 comportamiento ondulatorio de la, 210-12  
 conservación de la, 36, 75  
 definición de, 2  
 propiedades de la, 9-12  
 cuantitativas, 13  
 teoría atómica de la, 36  
 Material(es)  
 biodegradable, 721  
 piezoeléctricos, 470  
 semipermeables, 507, 514-15  
 Matraz aforado, 17
- Maxwell-Boltzmann, distribuciones de, 751  
 McMillan, Edwin, 49  
 Mecánica  
 cuántica, 199, 212-15  
 estadística, 751  
 Mecanismo(s)  
 de reacción, 549-55  
 con paso inicial rápido, 553-55  
 de muchos pasos, 549-50  
 ecuaciones de velocidad de, 552-53  
 definición de, 549  
 pasos elementales, 549, 550  
 ecuaciones de velocidad de, 551-52  
 definición de, 998  
 Media reacción  
 estequiometría de, 816  
 método de, 780-83  
 Medicina  
 agentes quelantes en, 956  
 fármacos quirales en, 1010-11  
 radiotrazadores en, 848  
 Medición, 13-28  
 análisis dimensional, 24-27, 90, 136, 377  
 estimación de respuestas, 25  
 incertidumbre en la, 20-24  
 cifras significativas, 21-24  
 precisión y exactitud, 21  
 principio de incertidumbre y, 212  
 unidades de, 13-20  
 de densidad, 17-20  
 de longitud, 14  
 de masa, 14-15  
 de temperatura, 15-16  
 de volumen, 16-17  
 unidades SI, 14  
 derivadas, 16  
 Meissner, efecto, 471  
 Meitner, Lisa, 852  
 Melamina, 463  
 Memoria de forma, aleaciones con, 935  
 Menas, 920  
 Mendeleev, Dmitri, 238, 239  
 Menisco, 419  
 Mercurio (Hg)  
 calor específico del, 169  
 magnitudes termodinámicas del, 1042  
 Mesosfera, 704  
 Meta, isómero, 358  
 Metabolismo, 98  
 cambio de energía libre estándar en el, 765  
 celular, cambio de energía libre estándar en el, 765  
 de la glucosa, 401  
 de las proteínas, 181  
 ion peróxido como subproducto del, 886  
 óxido nítrico y, 352  
 Metal(es), 48, 919-22  
 a ligando (MLCT), transición de transferencia de carga de, 974  
 activos, 132  
 alcalinos  
 cargas de, 253

- como agente reductor, 794  
 compuestos iónicos de, 118  
 formación de iones en, 54  
 hidróxidos de, 122  
   iónicos, 626-27  
 hidruros iónicos de, 873-74  
 iones de, 694  
 oxidación de, 131-32  
 tendencias del grupo de los, 256-59
- alcalinotérreos, 48  
 como agentes reductores, 794  
 formación de iones en, 54  
 hidróxidos de, 123  
   iónicos, 626, 627  
 hidruros iónicos de, 873-74  
 oxidación de, 131-32  
 tendencias del grupo de los, 260
- aleaciones de, 919, 921, 933-36  
 aceros, 934  
 compuestos intermetálicos, 935-36  
 definición de, 933  
 en disolución, 934  
 heterogéneas, 935-35  
 memoria de forma, 935
- análisis cualitativo de, 692-96  
 cationes de, 57  
 corrosión de, 128, 809-12  
   hierro, 776, 809-12  
 de acuñación, 48  
 de transición, 57, 224, 936-42  
   cobre. *Véase* Cobre (Cu)  
   compuestos de. *Véase*  
     Coordinación, compuestos de  
   configuraciones electrónicas y  
     estados de oxidación de, 223-24, 937-39  
   cromo, 228, 440, 940  
   hierro. *Véase* Hierro (Fe)  
   magnetismo, 939-40  
   de compuestos de  
     coordinación, 968  
     diamagnetismo, 350, 351  
     paramagnetismo, 350, 351, 939, 968  
   propiedades de los, 936-37  
   tendencias de las, 931, 932-33  
   puntos de fusión de, 931  
 de transición, cargas de iones de, 253  
 del bloque *f*, 226  
 en compuestos iónicos, 54  
 en sistemas vivos, 956-59  
 -ligando, enlace, 952, 968-70  
 nobles, 132  
   como catalizadores, 559  
 oxidación de, por ácidos o sales, 130-33  
   serie de actividad y, 131-33  
 potenciales estándar de reducción y serie de actividad de, 797  
 presencia en la naturaleza y distribución de los, 920-22  
 propiedades  
   físicas de los, 930  
   periódicas de los, 253-55
- reacciones de  
   con hidrógeno, 261  
   con oxígeno, 262  
   tendencias de grupo de los, 256-60  
 Metaloenzimas, 561  
 Metaloides, 48  
   propiedades periódicas de, 256  
 Metalurgia, 921-29  
   definición de, 921  
   electrometalurgia, 926-29  
   del aluminio, 927-28  
   del sodio, 926-27  
   refinación de cobre, 928-29  
   hidrometalurgia, 925-26  
   pirometalurgia, 922-25  
   del hierro, 923-24  
   formación de acero, 924-25  
 Metanal (formaldehído), 340, 463, 1005  
 Metano, 63, 183, 987. *Véase también*  
   Gas natural  
   calor específico del, 169  
   combustión de, 76-78, 736  
   como gas de invernadero, 717  
   en la atmósfera, 711  
   estructura del, 988  
   fórmula del, 50, 51  
   geometría molecular del, 323, 334  
   reacción de oxígeno y, 176  
   reacciones del  
     con cloro, 302-3  
     transporte de, por tubería, 382  
 Metanol (alcohol metílico), 63, 115, 647, 1003, 1007  
   combustión de, 83  
   reacción de, con óxido de deuterio, 871-72  
 Metátesis (intercambio), reacciones de, 119  
 Metilamina, 638, 980  
   propiedades de la, 636  
 2-Metil-2-propanol, 1003  
 Metilbenceno (tolueno), 1000  
 2-Metilbutano (isopentano), 989  
 Metilhidracina, 892  
 Metilisonitrilo  
   conversión de, a acetónitrilo, 539  
   transposición a acetónitrilo, 545-46, 549  
 2-Metilpropano (isobutano), 989  
 Metilpropeno, 994  
 Método(s)  
   científico, 13  
   espectroscópicos, velocidades de  
     reacción medidas con, 532  
   químicos por vía húmeda, 692-93  
 Metro, 14  
 Meyer, Lothar, 238  
 Mezcla(s), 6, 8  
   de gases, 383-86  
   en equilibrio, 578  
   heterogéneas, 8  
   homogéneas. *Véase* Disolución(es)  
   racémicas, 965, 1010  
   separación de, 11-12  
 Mg(OH)<sub>2</sub>, 683, 684  
 Microscopio electrónico, 211  
   de efecto túnel, 37  
 Mililitro, 16  
 Millikan, experimento de la gota de  
   aceite de, 38
- Millikan, Robert, 38, 751  
 Minerales, 920-21  
 Minería, 723  
 Mioglobina, 957-58, 1016  
 Modelo (teoría), 13  
 Moderador, 852  
 Mol, 14, 86-91  
   interconversión de masas y, 89-91  
   interconversión de molaridad,  
     volumen y, 136-37  
   masa molar y, 87-89  
 Molalidad, 499, 501  
 Molaridad, 134-35, 499, 501  
   interconversión de moles, volu-  
     men y, 136-37  
 Molécula(s), 2, 6, 49-51  
   aromáticas, 297  
   definición de, 49  
   densidad electrónica en, 282-83  
   diatómicas, 50  
   heteronucleares, 352-55  
   homonucleares, 346  
   diagrama de niveles de  
     energía de, 348, 349  
   orbitales moleculares de, 346-55  
   distribuciones de carga en, 288-89  
   fórmulas y, 49-50  
   grados de libertad de, 748-49  
   halogenadas, destrucción de la  
     capa de ozono y, 542  
   ópticamente activas, 965  
   orgánicas, 984-85  
   polares, 288  
   orientación de, hacia los iones,  
     410  
   representación de, 51  
 Molecularidad, 549, 551  
 Molina, Mario, 710  
 Momento, 210  
 Momentos dipolares, 288-89, 328, 411  
   instantáneos, 411  
   punto de ebullición y, 410-11  
 Monómeros, 456, 998  
 Monosacáridos, 1017, 1018  
 Monóxido  
   de carbono, 901  
   como contaminante, 713-14  
   en la atmósfera, 711  
   fórmula del, 50  
   oxidación del, 559  
   reacción de, con cloro, 582  
   de cloro (ClO), 710  
 Montreal, Protocolo de, sobre sustancias  
   que agotan la capa de ozono  
   (1987), 711  
 Moseley, Henry, 238-39  
 Movimiento molecular, 748-50  
 Multiplicación  
   cifras significativas en la, 23  
   con logaritmos, 1037-38  
   con notación exponencial, 1035  
 Müller, K. A., 471  
 Mundo submicroscópico, 3, 35  
 Murchison, meteorito de, 1016
- n*, semiconductor tipo, 933  
 Naftaleno, 424, 1000  
 NaHCO<sub>3</sub>, 127  
 Nanotecnología, 18-19  
 Naranja de metilo, 625
- Naturaleza ondulatoria de la luz,  
   200-202  
 Negro de humo, 901  
 Nemático torcido, 455  
 Neón (Ne), 875  
   configuración electrónica del, 222  
   luz emitida por el, 206  
   propiedades del, 263  
   símbolo de Lewis del, 277  
 Neopentano (2,2-dimetilpropano),  
   412, 989  
 Neopreno, 479  
 Nernst, ecuación de, 799-801, 803  
 Nernst, Walther, 799  
 Neutralización, reacciones de, 124-26  
 Neutrones, 40-41, 832, 834  
   a protones, razón de, 835-36  
   transmutaciones nucleares con, 839  
 Newton (N), 368  
 Newton, Isaac, 36, 389  
 Níquel (Ni)  
   e hidruro metálico, baterías de,  
     807-8  
   galvanoplastia con, 815-16  
   reacciones del  
     con ácido clorhídrico, 490  
     con oxígeno, 254  
   y cadmio, baterías de, 807-8  
   y titanio, aleación de, 935
- Nitrito  
   de amonio, disolución de, 488  
   de cobre(II), 132  
   de plomo, 117  
   de potasio, 117  
   iones  
     aniones, 118  
     estructuras de resonancia de,  
       296  
 Nitrito(s)  
   en alimentos, 894  
   iones, 962  
   reacción de, con iones amonio  
   en agua, 532-33  
 Nitrogenasa, 561-62, 579  
 Nitrógeno (N), 890-95  
   14, transmutación de, 838  
   como átomo donador, 953  
   compuestos hidrogenados de, 892  
   configuración electrónica del, 222  
   fijación de, 561-62, 579  
   molecular (N<sub>2</sub>), 50  
   calor específico del, 169  
   enlaces del, 284  
   fotodisociación del, 707  
   ionización del, 708  
   propiedades del, 705  
   temperatura y presión críticas  
   del, 423  
   óxidos y oxiacidos de, 715-16,  
     893-95  
   preparación y usos del, 891  
   propiedades del, 890-91  
   relaciones molares, 88  
   símbolo de Lewis del, 277  
 Nitroglicerina, 304, 894  
 Nitrosaminas, 894  
 Nitruros, 468  
   de magnesio, 891  
   ion, 891  
   iónicos, 627



- Niveles de energía (diagrama de orbitales moleculares), diagrama de, 344
- de la molécula(s)
- de hidrógeno, 344
  - de litio, 347
  - diatómicas homonucleares, 348, 349
  - hipotética de helio, 344
  - del ion helio, 345
- No electrólito, 115
- No metales, 48, 866-917
- boro, 909-11
    - configuración electrónica del, 222, 225
    - símbolo de Lewis del, 277
  - cationes de, 57
  - del grupo 4A, 900-909. *Véase también* Carbono (C); Silicio (Si)
  - características generales de los, 905-6
  - hidruros de, 413
  - del grupo 5A, 252, 890-900. *Véase también* Nitrógeno (N); Fósforo (P)
  - características generales de los, 895-96
  - del grupo 6A, 48, 413, 886-90. *Véase también* Oxígeno (O)
  - características generales de los, 886
  - presencia en la naturaleza y preparación de, 887
  - propiedades y usos de los, 887-88
  - sulfuros de, 888-89
  - tendencias de grupo de los, 261-62
  - del grupo 7A. *Véase* Halógenos
  - del grupo 8A (gases nobles), 48, 49, 276, 366, 875-76
  - tendencias de grupo de los, 263-65
  - en compuestos iónicos, 54
  - hidrógeno. *Véase* Hidrógeno (H)
  - números de oxidación de, 129
  - propiedades periódicas de los, 253, 255-56, 868-69
  - reacciones de los, 868, 869-70
  - con hidrógeno, 261
- Nobel, Alfred, 304
- Nodos, 215
- Nombres de compuestos. *Véase* Nomenclatura
- Nomenclatura
- de alcanos, 989-92
  - de alquinos, 996
  - de compuestos de coordinación, 960-61
  - de compuestos inorgánicos, 56-62
  - ácidos, 61-62
  - compuestos iónicos, 57-61, 290
  - compuestos moleculares
    - binarios, 62
  - de compuestos moleculares, 290
  - de enlaces, 290
- Nonex<sup>MR</sup>, 478
- Nonano, 418
- Notación científica (exponencial), 22, 1034-36
- Noyori, R., 965
- Nubes estratosféricas polares, 702
- Núcleo atómico
- diámetro del, 42
  - modelo de capas del, 837
- Nucleones, 832, 837, 838
- Nucleótidos, 1021
- Núclido, 43, 832
- Número(s)
- atómico, 43-44, 239, 832
  - energía de primera ionización comparada con, 247
  - clases de, 20
  - cuántico, 208, 213-15
    - azimutal (*l*), 213, 214
    - de espín magnético (*m<sub>s</sub>*), 218-19
    - magnético (*m*), 213, 214
    - principal (*n*), 213, 214
  - exactos, 20
  - inexactos, 20
  - mágicos, 837-38
- Nylons, 457, 458, 478, 481
- Océanos, 718-20
- Octano, 63
- índice de, de la gasolina, 992, 93
  - viscosidad del, 418
- Octeto, regla del, 276-77
- excepciones a la, 298-300
- OH, grupo, equilibrios ácido-base y, 645-47
- Oldhamita, 446
- Olestra<sup>MR</sup>, 494
- Oligoelementos, 55
- Olor, 315
- Ollas de presión, 426
- Onda(s)
- de materia, 210
  - funciones de, 212
- Onnes, H. Kamerlingh, 470
- Operaciones matemáticas, 1034-39
- ecuaciones cuadráticas, 1038-39
  - gráficas, 1039
  - logaritmos, 1036-38
  - notación exponencial (científica), 22, 1034-36
- Opsina, 342
- Orbitales(s)
- atómicos, 212-17
    - d*, 217
    - teoría del campo cristalino y, 968-70
    - f*, 217
    - números cuánticos y, 208, 213-15, 218-19
    - p*, 216-17
    - s*, 215-16
    - de valencia, 237
  - degenerados, 218, 222
  - diagrama de, 221
  - energías de, 218
  - híbridos
    - geometría molecular y, 331-37
    - con orbitales *d*, 335, 336
    - sp*, 332-33, 336
    - sp<sup>2</sup>* y *sp<sup>3</sup>*, 333-35, 336
    - triple enlaces y, 339-40
  - molecular(es) (OM)
  - antienlazante, 344, 345<sub>n</sub>
- desocupado de menor energía (LUMO), 353
- diagrama de. *Véase* niveles de energía, (diagrama de orbitales moleculares)
- doblemente degenerados, 348
- enzimante, 343-44, 345<sub>n</sub>
- geometría molecular y, 343-45
- absorción de luz y, 353-54
  - de moléculas diatómicas de la segunda fila, 346-55
  - de orbitales atómicos *2p*, 347-48
  - en la molécula de hidrógeno, 343-45
  - orden de enlace y, 345-46
  - ocupado de más alta energía (HOMO), 353
  - pi ( $\pi$ ), 347
  - sigma ( $\sigma$ ) 344
  - teoría de
    - de compuestos de coordinación, 973
    - de metales, 931-33
    - traslape de, 330-31
    - en enlaces múltiples, 337-43
    - enlace covalente y, 330-31
- Orden(es)
- de enlace, 345-46, 985
  - de reacción, 533
  - general de reacción, 533
- Orientación, factor de, en velocidades de reacción, 544
- Oro (Au), 133, 445, 447, 918
- aleación de, 934
  - blanco, 8
  - de los tontos (pirita), 430, 888, 889
  - densidad del, 17
  - reacción de, con ácido nítrico, 133
- Orto, isómero, 358
- Ósmosis, 507-9
- inversa, 719-20
- oso, sufijo, 57, 61
- Ostwald, proceso, 893
- Oxalato (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ion
- reacción entre el ion permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) y el, 780-82
- Oxiácidos, 645-47
- de azufre, 889-90
  - de halógenos, 880-81
  - de nitrógeno, 893-95
- Oxianiones, 58
- como agente oxidante, 794
  - de azufre, 889-90
  - de halógenos, 880-81
- Oxidación, 83
- de alcoholes, 1006
  - de metales, 130-33, 253
    - alcalinos, 131-32
    - alcalinotérricos, 131-32
  - números (estados) de, 128-29, 294
  - de metales de transición, 937-39
  - reducción (redox), reacciones de, 777-84
    - acuosas, 113, 128-34
    - entre metales y ácidos o sales, 130-33
    - balanceo de, 779-84
    - en disolución básica, 783-84
  - método de medias reacciones, 780-83
  - corrosión, 128, 809-12
  - de hierro, 776, 809-12
  - desproporción, 826, 886
  - en baterías, 805-9
  - en celdas voltaicas, 784-88
  - celdas de concentración, 801-3, 804
  - fem de, 788-96
  - espontaneidad de, 784, 787-89, 794, 796-98
  - identificación de, 708-9
  - movimiento de electrones en, 777, 779-80, 786, 788-89
- Óxido(s), 468
- ácidos, 884
  - bórico, 910
  - cerámicos superconductores, 471-72
  - de azufre, 889-90
  - de bario, 884
  - de calcio (cal o cal viva), 81, 904
  - de carbono, 901-3
  - de cobre, 94
  - de cobre(II), 941
  - de deuterio, 871-72
  - de fósforo(III), 897, 898
  - de fósforo(V), 897, 898
  - de hierro(III), 884, 941
  - de metales de transición como catalizadores, 559
  - de níquel, 254, 807-8
  - de nitrógeno, 893-85
  - hidratado, 941
  - metálicos
    - basicidad de, 254
    - iónicos, 627
  - nítrico(s), 352, 559, 893
    - control de las emisiones de, 603
    - en la atmósfera, 711
    - ionización de, 708
    - reacciones de
      - con bromo, 553-54
      - con oxígeno, 748
    - nitroso (gas hilarante), 893
    - no metálicos, acidez de, 255
  - Oxígeno (O), 238, 261-62, 881-86
  - alótropos de, 881. *Véase también* Ozono
  - como agente oxidante, 794
  - (grupo 6A), grupo del. *Véase* Grupo 6A (calcógenos), elementos del hidrógeno y agua comparados con el, 7
  - modelo tridimensional del, 2
  - molecular (O<sub>2</sub>), 50
  - enlaces del, 351
  - fórmula del, 50
  - fotodisociación de, 706-7
  - ionización de, 708
  - propiedades del, 705
  - reacciones de combustión con, 869-70
  - temperatura y presión críticas del, 423
  - número de oxidación del, 129
  - óxidos de, 884-85
  - peróxidos y superóxidos, 885-86
  - preparación de, 882

- propiedades del, 261, 881-82  
reacciones de  
  con calcio, 128  
  con hidrógeno, 808  
  con magnesio, 80, 81  
  con metales, 262  
  con metales alcalinos, 258  
  con metano, 176  
  con níquel, 254  
  con óxido nítrico, 748  
  con tetrafluoruro de azufre, 362  
  disolución de, en agua, 721-22  
  regulación del pH de la sangre y, 669  
  residuos que consumen, 721  
  símbolo de Lewis del, 277  
  usos del, 882
- Oxihemoglobina, 714, 958
- Ozono, 50, 262, 361, 881-84  
  capa de, 708-11  
    agotamiento de la, 710-11, 884  
    fotodescomposición del, 709  
    moléculas halogenadas y, 542  
  diagrama de distribución electrónica del, 295  
  en el *smog* fotoquímico, 715  
  en el tratamiento de aguas, 722, 727  
  estructura del, 883  
    molecular del, 295  
  fórmula del, 50  
  reacción del, con cloro, 710-11  
  usos del, 884
- p*, orbital, 216-17
- p*, semiconductor tipo, 933
- Pan de oro, 930
- Par  
  enlazante, 318  
  iónico, 511  
  no enlazante (solitario), 318
- Para, isómero, 358
- para-Azoxianisol, 482
- Parafina, 414
- Paralelepípedos, 431
- Paramagnetismo, 350, 351, 939, 968
- Paredes celulares, 804
- Pares conjugados ácido-base, 616-17, 639
- Partes por  
  billón (ppb), 498  
  millón (ppm), 498, 705
- Partículas  
  con carga, transmutaciones nucleares mediante, 839  
  subatómicas, 37
- Pascal (Pa), 368, 375
- Pascal, Blaise, 368
- Patrones, reconocimiento de, 56, 134
- Pauli, principio de exclusión de, 218-19, 221, 344
- Pauli, Wolfgang, 219
- Pauling, Linus, 285-86
- PCl<sub>5</sub>, 299
- Películas finas, 473-76  
  formación de, 474-75  
  usos de las, 474
- Pentafluoruro de yodo, 405
- Pentano, 64, 412, 989, 990
- per-*, prefijo, 58
- Perclorato de amonio, 881
- Permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), ion, 974  
  reacción del, con ion oxalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>), 780-82
- Permeador, 720
- Perovskita, 445
- Peróxidos, 262, 885-86  
  de hidrógeno, 262, 885-86  
  descomposición del, 556-57, 560  
  fórmula del, 50, 51
- Perspectiva  
  dibujo en, 51  
  molecular de la química, 2-3
- Peso(s)  
  atómicos, 44-46  
  densidad contra, 20  
  formulares, 83-85  
  moleculares, 44, 45, 84
- Petróleo  
  combustión de, 712  
  crudo, 98, 183, 992
- pH *Véase también* Equilibrios ácido-base; Equilibrios acuosos  
  escala de, 621-25  
  medición de, 624-25  
  otras escalas "p", 624  
  cálculo  
    de la constante de disociación ácida a partir del, 629-30  
    del, a partir de la constante de disociación ácida, 630-34  
  curva de titulación de, 671  
  de disolución amortiguadora, 666-68  
  efectos de las sales en el, 642-43  
  logaritmos para resolver problemas de, 1038  
  solubilidad y, 683-86
- pHmetro, 624-25, 671, 828
- Pi (π), enlaces, 337-43, 353-54, 868  
  conjugados, 354  
  deslocalizados, 340-41  
  en la química de la visión, 342  
  en los dobles enlaces, 338-39  
  en triples enlaces, 339  
  fuerza de los, 338  
  indicios de, 338-39  
  orbitales moleculares, 347
- Piedra caliza. *Véase* Carbonato de calcio (piedra caliza)  
  cavernas de, 114  
  depósitos de, 904
- Piel cultivada en el laboratorio, 466, 467
- Pipeta, 17
- Piridina, 636, 977
- Pirita de hierro (oro de los tontos), 888, 889
- Pirólisis, 902
- Pirometalurgia, 922-25  
  del hierro, 923-24  
  formación de acero, 924-25
- Placas fotográficas, efecto de la radiación en las, 844-45
- Planck, constante de, 203
- Planck, Max, 202-4
- Plano, luz polarizada en un, 965
- Plaquetas, 466
- Plásticos, 458  
  autos de, 462  
  de policarbonato, 725  
  reciclamiento de, 458  
  termofijos, 458, 465
- Plastificantes, 460
- Plata (Ag)  
  magnitudes termodinámicas de la, 1043  
  reducción de, 132  
  relaciones molares, 88
- Platón, 36
- Plomo (Pb), 726, 905  
  intoxicación con, 956  
  magnitudes termodinámicas del, 1042  
  y ácido, baterías de, 806-7
- Plunkett, Roy J., 998
- Plutonio (Pu), 49
- Plutonio - 239, 853
- Poise, 418
- Polaridad  
  de enlaces, 285-88  
  molecular (de enlaces), 328-30  
  reacciones de transferencia de protones y, 644-45  
  solubilidad y, 492-93
- Polarizabilidad, 411
- Polarización circular de la luz, 1016
- Polí(alcohol vinílico), 327
- Polí(polietilen tereftalato) (PET), 457, 466, 724
- Policarbonato, plásticos de, 725
- Policloropreno, 478
- Poliestireno, 457
- Polietileno, 64, 456-57, 459-60, 482
- Polimerización, 456, 459  
  por adición, 456-57, 774, 998  
  por condensación, 457-58, 465, 774
- Polímero(s), 64, 456-63, 998  
  autos de plástico, 462  
  biopolímeros, 464-65, 1011  
  de importancia comercial, 457  
  de ingeniería, 462  
  enlaces cruzados en, 460-63  
  estructura y propiedades físicas de, 459  
  tipos de, 458-59
- Polipéptidos, 1013-15
- Polipropileno, 457
- Polisacáridos, 1019-20
- Politetrafluoroetileno (Teflón<sup>MR</sup>), 466, 481, 724, 878, 998
- Poliuretano, 457
- Polonio (Po), 261
- Polonio - 218, 858
- Polvo para hornear, 903
- Porcentaje de ionización de un ácido débil, 632-33
- Porfina, molécula de, 956-57
- Porfirinas, 956-59
- Positron, 834, 836
- Potasio (K), 223-24, 256-58  
  iones, 804  
  magnitudes termodinámicas del, 1043
- Potenciales estándar de reducción (media celda) (*E*<sub>red</sub><sup>o</sup>), 789-94
- Potencias  
  en la notación exponencial, 1035
- logaritmo de un número elevado a, 1038
- PPG Corporation, 726
- Práctica, importancia de la, 28
- Precipitación, 113, 117-21  
  de compuestos iónicos, 678  
  de iones, 690-92  
  ecuaciones iónicas de, 120-21  
  guía de solubilidad de compuestos iónicos, 118-19  
  reacciones de intercambio (metátesis), 119  
  selectiva, 691-92
- Precipitado, 117
- Precisión de las mediciones, 21
- Prefijos  
  del sistema métrico, 14  
  griegos, 62  
  reducción de los, 502-4
- Presión, 389  
  arterial, 370  
    diastólica, 370  
    sistólica, 370  
  atmosférica, 164-65, 367-70, 704-5  
  normal, 368  
  comportamiento de gases reales y del gas ideal y, 393  
  constante, calorimetría a, 170-71  
  crítica, 423-24  
  de referencia, 586  
  de vapor, 425-227  
  equilibrios y, 596-98  
  fuerzas intermoleculares y, 409  
  osmótica, 508  
  parcial, 383-86  
    fracciones molares y, 384-85  
  solubilidad y, 495-97  
  temperatura y, 1039  
  -volumen (*P-V*), trabajo de, 163, 164-65  
  -volumen, relación, 371-72
- Priestley, Joseph, 881
- Primer orden  
  proceso cinético de, 840  
  reacciones de, 537-39  
  vida media de, 541
- Primera ionización, energía de (*I*<sub>1</sub>), 246-48  
  de elementos alcalinotérreos, 260  
  número atómico comparado con, 247
- Probabilidad, densidad de, 212
- Probeta graduada, 17
- Problemas, resolución de, 85
- Procesos  
  endotérmicos, 160-61  
  espontáneos, 168, 736-40, 745-46, 755  
  energía libre y, 755, 759-60  
  formación de soluciones y, 489-90  
  reacciones de oxidación-reducción, 784, 787-89, 794, 796-98  
  reversibles e irreversibles, 737-40  
  temperatura y, 736  
  exotérmicos, 160-61  
  isotérmicos, 738, 740
- Procter & Gamble Company, 494

- Producto iónico  
 constante del, 620, 639  
 del agua, 620-24
- Productos, 76, 159  
 cambio de entalpía y estado de los, 168
- Promoción de electrones, 332
- Propano, 63, 183, 403, 987  
 combustión de, 82  
 propiedades del, 411  
 rotaciones en torno a enlaces sencillos del, 988  
 temperatura y presión críticas, 423
- 1-Propanol, 63
- 2-Propanol (alcohol isopropílico), 63, 442-43, 1003
- Propanona (acetona), 64, 359, 448, 492, 1005
- 1,2,3-Propanotriol (glicerol), 148, 1003, 1004
- Propeno (propileno), 994-95
- Propiedades  
 coligativas de las soluciones, 502-11  
 abatimiento del punto de congelación, 506-7  
 de soluciones de electrolitos, 511  
 determinación de la masa molar con base en, 509-10  
 elevación del punto de ebullición, 504-5  
 ósmosis, 507-9  
 reducción de la presión de vapor, 502-4  
 cuantitativas de la materia, 13  
 electrolíticas, 114-15  
 extensivas, 9  
 físicas, 9  
 intensivas, 9  
 moleculares, configuraciones electrónicas y, 350-52  
 periódicas de los elementos, 236-37  
 afinidades electrónicas, 250-52  
 carga nuclear efectiva ( $Z_{ef}$ ), 239-41  
 energía de ionización, 246-50, 251  
 configuraciones electrónicas de iones y, 249-50  
 sucesivas, variaciones de las, 246-47  
 tendencias periódicas de, 247-49  
 metales, 253-55  
 metaloides, 256  
 no metales, 253, 255-56  
 radios  
 atómicos, 241-43  
 iónicos y, 243-46  
 química biológica y, 245  
 tendencias de grupo  
 de los metales activos, 256-60  
 metales alcalinos (grupo 1A), 256-59  
 metales alcalinotérreos (grupo 2A), 260  
 de los no metales, 261-65, 868-69  
 gases nobles (grupo 8A), 263-65
- grupo del oxígeno (grupo 6A), 261-62  
 halógenos (grupo 7A), 262-63  
 hidrógeno, 261  
 químicas, 9
- Propilamina, 447
- Propilenglicol, 519
- Propionato  
 de metilo, 1007  
 de sodio, 1007
- Proporciones  
 definidas, ley de (ley de composición constante), 7  
 múltiples, ley de, 36
- Protección  
 catódica, 811  
 (escudamiento) de electrones, 240
- Proteína(s), 458, 465, 1012-16  
 aminoácidos, 465, 1012-13  
 cadena lateral de los, 515  
 comportamiento anfótero de los, 649  
 estructura de los, 649  
 DNA, estructura y síntesis del, 1023  
 estructura de, 478, 1015-16  
 fibrosas, 1016  
 globular, 957-58, 1016  
 metabolismo de, 181  
 polipéptidos y, 1013-15
- Protio, 871
- Protón(es), 40-41, 832, 834  
 donadores de, 121  
 número de, en los elementos, 43  
 reacciones de transferencia de, 615-16, 619, 629, 870  
 polaridad y, 644-45
- Proust, Joseph Louis, 7
- "Pudín de pasas", modelo del átomo del, 36
- Puente salino, 785
- Puentes de hidrógeno, formación de, 412-16, 435  
 en agua, 414-15  
 entre pares de bases complementarias, 1022, 1023  
 solubilidad y, 493  
 tendencias de, 416
- Punto(S)  
 crítico, 428  
 de ebullición, 409  
 de los hidruros del grupo 4A y del grupo 6A, 413  
 momento dipolar y, 410-11  
 normal, 426  
 presión de vapor y, 426-27  
 final de la titulación, 141, 673  
 triple, 428, 506  
 de agua y dióxido de carbono, 429
- Putrescina, 640
- Quelato, efecto del, 955  
 entropía y, 956-57
- Quelatos, en sistemas vivos, 956-57
- Química, 2-4  
 ambiental, 702-33  
 agua dulce, 720-23
- ablandamiento de, 723  
 oxígeno disuelto y calidad del, 721-22  
 tratamiento de abastos municipales de, 722  
 atmósfera, 703, 704-18  
 bromuro de metilo en la, 542  
 composición de la, 705-6  
 ozono en las capas superiores de la, 542, 708-11, 884  
 regiones, 704  
 exteriores, 706-8  
 temperatura de la, 704  
 troposfera, 704, 711-18
- océanos, 718-20
- química verde, 723-28  
 disolventes y reactivos, 724-25  
 lavado en seco, 725  
 principios de la, 724  
 protección de autos contra el enmohecimiento, 725-26  
 purificación de agua, 726-28
- biológica. Véase Bioquímica  
 como ciencia central, 3  
 definición de, 1  
 descriptiva, 867  
 nuclear, 49, 830-65  
 cambios de energía en las reacciones nucleares, 846-50  
 energía nuclear de enlace, 847-50  
 desintegración radiactiva, 832, 836  
 tipos de, 833-34  
 velocidades de, 840-44
- efectos biológicos de la radiación, 855-59  
 dosis y, 856  
 radón, 856-58  
 terapéutica, 857-58
- fiisión, 850-53  
 reactores que utilizan, 851-53  
 residuos de la, 853
- fiisión, 854-44  
 partículas elementales en, 833-34
- patrones de estabilidad nuclear, 835-38  
 número de nucleones par contra impar, 837, 838  
 números mágicos y, 837-38  
 razón de neutrones a protones, 835-36  
 series radiactivas (series de desintegración nuclear), 837
- radiactividad, 831-34  
 descubrimiento de la estructura atómica y, 38-39  
 detección de la, 844-46
- transmutaciones nucleares, 838-40
- tratamiento del cáncer con, 830, 831, 832, 857-58
- orgánica, 56, 62-65, 983-1011  
 características generales de las moléculas orgánicas, 984-85  
 compuestos con grupo carbonilo, 1004-9  
 ácidos carboxílicos, 1005-7  
 aldehídos y cetonas, 1005  
 aminas y amidas, 1009  
 ésteres, 1007-8  
 grupos funcionales, 63, 985, 1001-4  
 alcoholes, 1003-4  
 éteres, 1004
- hidrocarburos, 63, 492, 986-87  
 alquenos, 986, 994-98  
 alquinos, 986, 996-98  
 aromáticos, 72, 986, 1000-1001  
 como contaminantes, 716  
 de cadena lineal, 988  
 ramificada, 988  
 derivados oxigenados de, combustión de, 82-83  
 saturados (alcanos), 63-65, 986-94, 1002-3  
 sin quemar, 559  
 quiralidad en, 1009-11  
 perspectiva molecular de la, 2-3  
 razones para estudiar, 3-4  
 verde, 723-28  
 disolventes y reactivos, 724-25  
 lavado en seco, 725  
 principios de la, 724  
 protección de autos contra el enmohecimiento, 725-26  
 purificación de agua, 726-28
- Quimiluminiscencia, reacción de, 543
- Quimioterapia, 858
- Quiralidad, 964  
 en aminoácidos, 1013  
 en química orgánica, 1009-11  
 en sistemas vivos, 1016
- Rad, 856
- Radiación, 173  
 alfa ( $\alpha$ ), 39, 832, 833, 836, 855  
 de cuerpo negro, 202  
 de fondo, 856  
 efectos biológicos de la radiación, 855-89  
 dosis y, 856  
 radón, 856-58  
 terapéutica, 857-58  
 electromagnética, 200-201  
 emisión de, 832  
 ionizante, 845, 855  
 monocromática, 206  
 no ionizante, 855
- Radiactividad, 831-34  
 descubrimiento de la estructura atómica y, 38-39  
 detección de la, 844-46
- Radical libre, 855
- Radio(s) (Ra), 225  
 atómico(s), 241-43

- de enlace (radio covalente), 241-42  
 longitudes de enlace y, 242  
 sin enlace (radio de van der Waals), 241  
 tendencias periódicas de, 243  
 covalente (radio atómico de enlace), 241-42  
 iónicos, 243-46  
 química biológica y, 245
- Radiocarbono, fechado por, 841-44
- Radioisótopos, 832  
 en radioterapia, 857-58  
 en trazadores, 845-46  
 vidas medias y tipo de desintegración de, 841
- Radionúclidos, 832
- Radioterapia, 857-58
- Radiotrazadores, 845-46  
 aplicaciones médicas de, 848
- Radón, 856-58  
 propiedades del, 263
- Raíces en notación exponencial, 1035
- Raoult, ley de, 502-4
- Rayos, 364  
 catódicos, 37-38
- Rayos X, 205, 220  
 cristalografía de, 436  
 difractómetros de, 436
- Reacción(es), 10-11  
 ácido-base, 113, 121-27. *Véase también* Equilibrios ácido-base  
 antiácidos y, 128  
 con formación de gases, 126-27  
 identificación de electrólitos fuertes y débiles, 123-24  
 reacciones de neutralización y sales, 124-26  
 acuosas. *Véase* Equilibrios acuosos; Reacciones acuosas; Soluciones acuosas  
 bimoleculares, 549, 551  
 bioquímicas, 315  
 cambios de entropía en, 753-54  
 con no metales, 868-70  
 de adición  
 de alquenos y alquinos, 997-98  
 mecanismo de, 998-1000  
 de carbonilación, 773, 1006  
 de combinación, 80  
 de combustión, 82-83, 130  
 con oxígeno, 869-70  
 de alcanos, 994  
 de condensación, 457, 469, 897, 898, 1004  
 con alcohol, 1007  
 de descarboxilación, 771  
 de descomposición, 80-81  
 de formación, 179  
 de Friedel-Crafts, 1001  
 de intercambio de ligandos, 980  
 de los alcanos, 994  
 de neutralización, 124-26  
 de primer orden, 537-39, 541  
 de segundo orden, 533, 539-40, 541  
 de sustitución, 1000  
 de transferencia de protones, 615-16, 619, 629, 870  
 polaridad y, 644-45  
 en cadena, 851  
 en soluciones acuosas, 117-39, 794  
 concentraciones de soluciones y, 113, 134-39. *Véase también* Estequiometría de soluciones  
 concentración de electrólitos, 135-36  
 dilución, 137-39  
 molaridad, 134-35, 136-37, 499, 501  
 precipitación, 113, 117-21  
 de iones, 690-92  
 ecuaciones iónicas de, 120-21  
 reacciones de intercambio (metátesis), 119  
 reglas de solubilidad para compuestos iónicos, 118-19  
 selectiva, 691-92  
 reacciones ácido base, 113, 121-27  
 antiácidos y, 128  
 con formación de gases, 126-27  
 identificación de electrólitos fuertes y débiles, 123-24  
 reacciones de neutralización y sales, 124-26  
 reacciones de oxidación-reducción, 113, 128-34  
 entre metales y ácidos o sales, 130-133  
 entalpías de ( $\Delta H_{\text{reac}}$ ), 166-68, 178-80, 302-5  
 espontaneidad de las. *Véase* Procesos espontáneos  
 estrategias para analizar, 134  
 formación de soluciones y, 490  
 mecanismos de. *Véase* Mecanismos de reacción  
 no espontáneas, cómo impulsar, 765  
 nucleares. *Véase* Química nuclear  
 predicción del sentido de, 591-92  
 quimiluminiscentes, 543  
 redox. *Véase* Oxidación-reducción (redox), reacciones de rendimientos de, 102-3  
 representación de, en ecuaciones, 76  
 termolecular, 549, 551  
 termonucleares, 854  
 unimoleculares, 549, 551, 577  
 velocidad de. *Véase* Velocidad de reacción  
 vida media de, 541-42, 840-41, 842-43  
 volúmenes de gas en, 381-82
- Reactividad, patrones de, 80-83
- Reactivos, 76, 159  
 cambio de entalpía y estado de los, 168  
 en exceso, 100  
 estado físico de los, 526  
 favorables para el ambiente, 724-25  
 limitantes, 99-103  
 rendimientos teóricos y, 102-3
- Reactores nucleares, 851-53
- Recambio, número de, 561-62
- Receptor/donador de pares de electrones, concepto de, 648-49
- Reciclamiento de plásticos, 458
- Red(es)  
 covalente, sólidos de, 435, 437-38  
 cristalina, 431-33  
 estructura de, 431-33  
 cúbicas, 432  
 energía de, 278-81
- Redondeo, errores de, 24
- Redox, reacciones. *Véase* Oxidación-reducción (redox), reacciones de Reducción. *Véase* Oxidación-reducción (redox), reacciones de
- Referencia  
 concentración de, 586  
 presión de, 586
- Refinación, 922-23, 992
- Reinitzer, Frederick, 452
- Reino macroscópico, 3, 35
- Relatividad, teoría de la, 13
- Rem, 856
- Remsen, Ira, 10
- Rendimiento(s)  
 porcentual, 102  
 real, 102  
 de reacción, 102-3
- Repulsión de pares electrónicos del nivel de valencia (RPENV), modelo de, 316, 318-28  
 base del, 319  
 de moléculas con capas de valencia expandidas, 323-36  
 de moléculas más grandes, 326-27  
 electrones no enlazantes y enlaces múltiples, 323  
 teoría del enlace de valencia y, 332, 335
- Reserva, soluciones de, 137
- Residuos  
 nucleares, 853  
 que consumen oxígeno, 721
- Resonancia  
 estructuras de, 295-97, 340  
 del benceno, 297  
 del ion nitrato, 296  
 del ozono, 295-96  
 magnética (MRI), formación de imágenes por, 220, 471  
 nuclear (RMN), 220
- Retina, 342
- Retinal, 342
- Ribosa, 1021
- Riñones artificiales, 514-15
- RNA (ácido ribonucleico), 1020
- Rodopsina, 342, 354
- Rojo de metilo, 625, 676-77
- Roosevelt, Franklin D., 852
- Rotación(es)  
 movimiento de, 749  
 en torno a enlaces, 988, 995
- Rowland, F. Sherwood, 710
- Rubidio (Rb), 224, 258  
 magnitudes termodinámicas del, 1043
- Rubidio-81, 834
- Rutherford, Daniel, 890
- Rutherford, Ernest, 39-40, 205, 207, 751, 838
- Rutilo, 445, 921
- Rydberg  
 constante de, 207, 209  
 ecuación de, 206-7, 209
- $\sigma$ , símbolo, 179
- s, orbital atómico, 215-16
- sp, orbital molecular, 332-33, 336
- sp<sup>2</sup>, orbital molecular, 333-35, 336
- sp<sup>3</sup>, orbital molecular, 333-35, 336
- Sacarosa, 1018-19  
 reacción de, con ácido sulfúrico, 889
- Sal(es), 124-26. *Véase también* Cloruro de sodio  
 ácidas, 640  
 de clorato, 881  
 de hipoclorito, 881  
 de mesa. *Véase* Cloruro de sodio  
 disolución de, 114-15, 742  
 fundidas, reducción electroquímica en, 926-27  
 hidrólisis ácida de, 650-51  
 nitro, 890  
 oxidación de metales por, 130-33  
 serie de actividad y, 131-33  
 relación entre pH y solubilidad en, 685  
 yodada, 879
- Salinidad, 719
- Sangre  
 como soluciones amortiguadoras, 664, 669  
 intervalo de pH de la, 622
- Saponificación, 1007
- Sarro, incrustaciones de, 723
- Schrieffer, Robert, 472
- Schrödinger, ecuación de onda de, 212
- Schrödinger, Erwin, 212
- Seaborg, Glenn, 49
- Seaborgio (Sg), 49
- Segunda ionización ( $I_2$ ), energía de, 246
- Segundo, 14  
 orden, reacciones de, 533, 539-40  
 vida media de, 541
- Selenio (Se), 886-89  
 magnitudes termodinámicas del, 1043  
 propiedades del, 261
- Semiconductores, 256, 932-33
- Semiesferas, modelo de, 51
- Sentido de las manos. *Véase* Quiralidad
- Serie(s)  
 espectroquímica, 970  
 isoelectrónica de iones, 244-46  
 radiactivas (series de desintegración nuclear), 837
- Serina, 1012

- Seven-Up<sup>®</sup>, 259  
 Sharpless, K. B., 965  
 SI, unidades, 14  
   derivadas, 16  
 S-Ibuprofeno, 1011  
 Siderita, 903  
 Sideróforo, 959  
 Sievert (Sv), 856  
 Sigma ( $\sigma$ ),  
   enlaces, 337-38  
   orbitales moleculares, 344  
 Silicatos, 107, 468, 906-8  
 Silice  
   películas de, 475  
   reacción de, con ácido fluorhídrico, 879  
 Silicio (Si), 256, 869, 905, 906-9  
   diferencias de energía del, 932  
   dopado (impurificación) de, 932-33  
   magnitudes termodinámicas del, 1043  
   presencia en la naturaleza y preparación de, 906  
   símbolo de Lewis del, 277  
 Silicona(s), películas de, 475  
 Siliconas, 909  
 Símbolos químicos, 7  
 Síncrotrón, 839  
 Sinterización, 468  
 SiO<sub>2</sub>, 896  
 Sistema(s), 155-56, 158-159  
   aislado  
     cambio de entropía en un, 746  
     entropía de un, 751  
     anglosajón de medidas, 13-14  
     biológicos, compuestos de fósforo en, 899. *Véase también* Bioquímica; Sistemas vivos  
   cerrados, 156  
   epóxicos, 902  
   métrico, 13-14  
   vivos. *Véase también* Bioquímica  
     elementos necesarios para los, 55  
     metales y quelatos en, 956-59  
     quiralidad en, 1016  
 Sitio activo, 557, 560  
 Smalley, Richard, 439  
 Smog fotoquímico, 559, 715-16  
 Sobreenfriamiento, 423  
 Society of Automotive Engineers (SAE), 418  
 Sodio (Na), 256, 257, 258, 440  
   configuración electrónica del, 222  
   electrometalurgia del, 926-27  
   ion, 52  
   líquido, 448  
   magnitudes termodinámicas del, 1043  
   reacción de, con cloro, 277-78  
   símbolo de Lewis del, 277  
 Sol-gel, proceso, 468-69  
 Sólido(s), 5, 430-41  
   amorfo, 430  
   concentración de, 586-87  
   cristalinos, 430-35  
   de red covalente, 435, 437-38  
   enlaces de los, 435-41  
   estructuras de, 430-35  
     celdas unitarias, 430-33  
     cloruro de sodio, 432-33  
     empaquete compacto de esferas, 434-35  
   fuerzas intermoleculares de atracción en, 408  
   iónicos, 435-438  
   metálicos, 435, 440  
   moleculares, 435, 437  
   propiedades de los, 408  
 Solubilidad, 491-97, 678-90  
   anfoterismo y, 689-90  
   constante del producto de solubilidad contra, 679-81  
   de sustancias orgánicas, 985  
   efecto(s)  
     de la presión en la, 495-97  
     de la temperatura en la, 497  
     del ion común y, 689-90  
   formación de iones complejos y, 687-89  
   guía de, de compuestos iónicos, 118-19  
   molar, 679  
   pH y, 683-86  
 Solutio-disolvente, interacciones, 492-95, 504  
 Solutos, 114, 485  
 Solvatación, 487  
 Soplete oxiacetilénico, 882, 996  
 Sosa para lavandería, 107, 903  
 St. Jude, válvula de, 465-66  
 Stern, Otto, 219  
 Stern-Gerlach, experimento de, 219  
 Subcapa, 213  
 Subíndices, 76, 77  
   en la fórmula, 83, 93  
 Sublimación, 419  
   calor de, 421  
 Sulfato(s), 890  
   de aluminio, 722  
   de amonio, 401  
   de cobre, 134-35, 137-38, 784-88, 794  
   de cobre(II), pentahidrato de, 490, 941  
   de dimetilo, 725  
   de magnesio, 488  
   de sodio, disociación del, 115  
   ion, 890  
 Sulfuro(s), 888-89  
   de hidrógeno, 62, 126, 888-89  
     temperatura y presión críticas del, 423  
   de hierro(II), 888  
   de zinc, 845  
   ion, 692  
   menas de, 922  
 Suma  
   cifras significativas en la, 23  
   en notación exponencial, 1035  
 Superconducción ( $T_c$ ), temperatura de transición a, 470  
 Superconductividad, 470-73  
   a alta temperatura, 471-72  
 Superfosfato, 899  
   triple, 899  
 Superóxido(s), 262, 885-86  
   de potasio, 885  
 Sustancias, 6  
   anfóteras, 616  
   óxidos, 884  
   moleculares, 255  
   puras, 6, 14  
     cristalinas, 749-51  
     unidad SI básica de cantidad de, 14  
 Sustitución  
   aleación de, 934  
   reacciones de, 1000  
 Sustituyentes, 990  
 Sustracción  
   cifras significativas en la, 23  
   en notación exponencial, 1035  
 Sustratos, 560  
 Syngas, 184  
 Système International d'Unités. *Véase* SI, unidades  
 Szilard, Leo, 852  
 T, geometría de forma de, 316, 317, 324  
 Tabla periódica, 7, 46-48, 199, 237-39  
   cargas iónicas y, 53-54  
   configuraciones electrónicas y, 225-28  
   desarrollo de la, 238-39  
 Tabulación de información, 377  
 Taconita, 923  
 Talco, 907  
 Talio (Tl), 225  
 Tamaño atómico, regla del octeto y, 299  
 Teflón<sup>MR</sup> (politetrafluoroetileno), 466, 481, 724, 878, 998  
 Tejido artificial, 466-67  
 Telefonía celular, alcance de las torres de, 473  
 Telurio (Te), 261, 886-89  
 Temperatura, 15-16  
   comportamiento de los gases reales contra el gas ideal y, 393  
   corporal, 181  
   crítica, 423-24  
   de la atmósfera, 704  
   de la superficie terrestre, 716  
   de transición a superconducción ( $T_c$ ), 470  
   en relación con la entropía, 744-45  
   energía libre de Gibbs y, 759-62  
   entropía y, 749-50  
   equilibrios y, 598-601  
   presión y, 1039  
     críticas, 423-424  
     normales (TPN), 375  
   presión de vapor y, 426  
   procesos espontáneos y, 736  
   regulación de la, en los seres humanos, 173  
   solubilidad y, 497  
   unidad SI básica de, 14  
   velocidades de reacción y, 527, 543-49  
   ecuación de Arrhenius de, 546-59  
   energía de activación, 544-49  
   factor de orientación en las, 544  
   modelo de colisiones de la, 527, 543-44  
   volumen y, 372-73  
 Tensión superficial, 418-19  
 Tensoactivo, 985  
 Teoría  
   atómica de la materia, 36  
   cuántica, 199  
   (modelo), 13  
 Termodinámica, 734-75  
   energía libre de Gibbs (G), 755-67  
     cambios de energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ), 756-59, 762-65  
     constante de equilibrio y, 762-67  
     espontaneidad y, 755  
     temperatura y, 759-62  
   entropía, 489, 742-55  
     absoluta, 753-54  
     de expansión, 745  
     de reacciones, 753-54  
     de un sistema aislado, 751  
     interpretación molecular de la, 748-52  
     temperatura y, 749-50  
     transferencia de calor y temperatura en relación con la, 744-45  
     vida y, 747  
   primera ley de la, 158-62, 736  
     calor y trabajo en relación con el cambio de energía interna ( $\Delta E$ ), 159-60  
     energía interna, 158-59, 161-62  
     funciones de estado, 161-62  
     procesos endotérmicos y exotérmicos, 160-61  
   procesos espontáneos, 168, 736-40, 745-46, 755  
     reversibles e irreversibles, 737-40  
     temperatura y, 736  
   segunda ley de la termodinámica, 745-48, 757  
   tercera ley de la, 749-50  
 Termoplásticos, 458, 465  
 Termoquímica, 152-97  
   calorimetría, 169-74  
     a presión constante, 170-71  
     capacidad calorífica y calor específico, 169-70  
     de bomba (a volumen constante), 171-74  
   de alimentos, 181-83  
   de combustibles, 183-84  
   energía y, 154-48  
     cinética y potencial, 154-55, 408  
     combustibles fósiles, 183, 184  
     nuclear, 183, 184  
   sistema y entorno, 155-56, 158, 159  
   solar, 184-86, 1011  
   transferencia de, 156-58  
   unidades de, 155  
 entalpía(s) ( $H$ ), 163-68, 755  
   de formación, 176-80

- de reacción, 166-68, 178-80  
definición de, 163-64  
procesos espontáneos y, 168  
ley de Hess, 174-76, 178  
primera ley de la termodinámica, 158-62, 736  
calor y trabajo en relación con el cambio de energía interna ( $\Delta E$ ), 159-60  
energía interna, 158-59, 161-62  
funciones de estado, 161-62  
procesos endotérmicos y exotérmicos, 160-61
- Termosfera, 704
- Tetraaminodiclorocobalto(III), ion, 951, 963
- Tetrabromuro de titanio, 475
- 2,2,3,3-Tetraclorobutano, 997
- Tetracloroetileno, 725
- Tetracloruro de carbono, 316  
constantes molales de elevación del punto de ebullición y abatimiento del punto de congelación del, 505  
reacción de, con hexano, 488
- Tetraetilplomo, 993
- Tetrafluoroetileno, 998
- Tetrafluoruro de azufre, 362
- Tetrahidrofurano (THF), 1004
- Tetróxido de dinitrógeno, 575-76, 580-81
- Thomson, J. J., 37-40, 205, 751
- Thomson, William (Lord Kelvin), 373
- Thortveitita, 906
- Tiempo  
de residencia atmosférico, 542  
unidad SI básica de, 14  
velocidades de reacción y, 527, 528-30
- Tierra  
Elementos de la corteza de la, 6  
temperatura superficial de la, 716
- Timina, 1021, 1022
- Tiocianato de amonio, 161
- Tiosulfato  
de sodio ("hiposulfito"), sal pentahidratada de, 890  
ion, 890
- Tiritar, 173
- Tiroides, glándula, 848
- Titulación(es), 140-44  
ácido-base, 140-41, 671-77  
de ácidos polipróticos, 677  
débiles, 672-77  
fuertes, 671-73  
punto de equivalencia de la, 140, 671  
punto final de la, 141, 673
- Tokamak, 854-55
- Tolueno (metilbenceno), 437, 503, 1000
- Tomografía de emisión de positrones (TEP), 848
- Tomasol, 124, 625
- Torr, 368
- Torricelli, Evangelista, 368
- Tostación, 922
- Trabajo, 154, 156-58, 162  
cambio de energía interna y, 159-60
- eléctrico, 164, 817-19  
mecánico, 163  
presión-volumen (trabajo mecánico), 163-65  
reversibilidad y, 738-39  
*Trans*, isómeros, 951, 963  
*trans*-2,3-Dicloro-2-buteno, 997
- Transferencia de carga  
colores de, 974  
transición de, 974
- Transferrina, 959
- Transpiración, 173
- Transporte activo, 509
- Traslación, movimiento de, 749
- Traslape de orbitales  
en enlaces múltiples, 337-43  
enlaces covalentes y, 330-31
- Trastorno afectivo bipolar (enfermedad maniaco-depresiva), 259
- Trayectoria media libre, difusión y, 392-93
- Triestearina, 181
- Trifluoruro de boro, 298-99
- Trihalogenuros de fósforo, 362
- Trihalometanos (THM), 726-27
- Trimetilamina, 447, 1009
- 2,2,4-Trimetilpentano (isooctano), 992
- Trinitrotolueno (TNT), 304
- Triples enlaces, 284, 985  
longitud de los, 305  
orbitales híbridos y, 339-40
- Tripolifosfato de sodio, 898, 955
- Tritio, 70, 854, 871
- Tropopausa, 704
- Troposfera, 704, 711-18  
compuestos de azufre y lluvia ácida, 712-13  
monóxido de carbono, 713-14  
óxidos de nitrógeno y *smog* fotoquímico, 715-16  
vapor de agua, dióxido de carbono y clima, 716-18
- Trouton, regla de, 774
- Tubo de escape, normas de emisiones de, 715
- Tumores malignos, 857
- Túnel, microscopia electrónica de efecto, 37
- Tutankamón, faraón, 133
- Tyndall, efecto, 512
- Uhlenbeck, George, 218
- Úlceras, 127
- Unidad de masa atómica (uma), 41, 44
- Unidades fórmula, 84  
interconversión de masa y número de, 90
- Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), 47, 989-90
- Uracilo, 1021
- Uraninita, 446
- Uranio (U), 235, 850-852
- Uranio - 238, 840  
energía nuclear de enlace del, 849  
isótopos de, 392, 832  
serie de desintegración nuclear del, 837
- Urea, 181, 983  
-uro, sufijo, 58, 59, 61, 290
- Vacío, deposición al, 474
- Vainillina, 105
- Valencia  
banda de, 932  
capas de, expandidas, 299-300, 323-26  
electrones de, 223  
carga nuclear efectiva experimentada por los, 240-41  
enlaces y, 276  
orbitales de, 237  
primarias y secundarias, 951
- Valina, 1012
- Valores energéticos, 180  
de alimentos, 181  
de combustibles, 183
- Válvula aórtica, reparación o reemplazo de, 465-66
- Van der Waals  
constante de, 395  
ecuación de, 394-97  
fuerzas de. *Véase también* Fuerzas intermoleculares  
comparación de las, 416-17  
de dispersión de London, 411-13, 416, 435  
dipolo-dipolo, 410-11, 416, 435  
formación de puentes de hidrógeno, 412-16, 435  
en el agua, 414-15  
tendencias de, 416  
radio de (radio atómico sin enlace), 241
- Van der Waals, Johannes, 395
- Van't Hoff (*i*), factor de, 511
- Vapor, 5, 366. *Véase también* Gas(es)
- Vapor químico, deposición de, 475
- Vaporización, 425  
calor de, 420  
entalpías de, 176
- Variabes  
cálculos con muchas, 377  
dependientes e independientes, 1039
- Velocidad, 527  
constante de, 533, 536, 547  
cuadrática media (rms), 387-88  
de la luz, 200  
concentración y, 537-42  
de reacción, 524-73, 735  
catálisis y, 527, 555-56  
heterogénea, 557-59  
homogénea, 556-57  
instantáneas (velocidad inicial), 529-30  
por enzimas, 527, 559-63  
concentración y, 526, 529, 532-42  
cambio con el tiempo, 539-42  
ecuaciones de velocidad, 533-37  
estequiometría y, 530-32  
factores que influyen en, 526-27  
instantánea (velocidad inicial), 529-30
- métodos espectroscópicos para medir, 532  
temperatura y, 527, 543-49  
ecuación de Arrhenius de, 546-49  
energía de activación, 544-49  
factor de orientación de, 544  
modelo de colisiones de, 527, 543-44  
tiempo y, 527-30, 537-42  
unimoleculares, 577  
ecuaciones de, 533-37  
concentración de  $H^+$  y, 622  
de mecanismos de muchos pasos, 552-53  
de pasos elementales, 551-52  
exponentes de, 533-34  
unidades de la constante de velocidad, 535  
velocidades iniciales para determinar, 535-37  
paso determinante (limitante) de la, 552-53
- Vibración, movimiento de, 408, 749, 750
- Vida  
entropía y, 747  
media de reacción, 541-42, 840-43
- Vidrio, 880, 908-9  
de cuarzo (vidrio de sílice), 908  
de sílice (vidrio de cuarzo), 908
- Violeta de metilo, 625
- Viscosidad, 418
- Visión, 315, 342
- Vitamina C (ácido ascórbico), 634, 985  
constante de disociación ácida de la, 635
- Vitamins liposolubles e hidrosolubles, 494
- Vitriolo azul, 941
- Volatilidad, presión de vapor y, 426
- Volt (V), 788
- Volta, Alessandro, 804
- Voltaje de celda. *Véase* Fem de celda
- Volúmen(es), 16-17  
comportamiento de gases reales contra gas ideal y, 394  
constante (de bomba), calorimetría a, 171-74  
conversiones de, 26-27  
de combinación, ley de los, 373  
de gas, 381-82  
equilibrios y, 596-98  
interconversión de molaridad, moles y, 136-37  
ley de los volúmenes de combinación, 373  
molar, 375-76  
relación de  
cantidad-volumen, 373-74  
de presión-volumen, 371-72  
de temperatura-volumen, 372-373  
Vulcanización, 460-61

- Waage, Peter, 580  
Wahl, Arthur, 49  
Watson, James, 436  
Watt (W), 818  
Werner, Alfred, 951, 980  
Werner, teoría de, 950-52  
Wilkins, Maurice, 436  
Wöhler, Friedrich, 983
- Xenón, 263, 264, 445  
Yodo (I), 876, 877, 879  
    magnitudes termodinámicas del, 1042  
    propiedades del, 262  
    radio atómico de enlace del, 241-42  
    reacción de, con flúor, 405  
Yodo - 131, 848
- Yoduro  
    de metilo, 447  
    de plomo, 117  
    de potasio, 117  
    *v.* símbolo, 212
- Zinc  
    blenda de, 38-39, 438  
    en disolución de sulfato de cobre(II)
- ion, química biológica del, 245  
reacciones del, con ácido clorhídrico, 163, 777, 778  
    sulfúrico, 401  
Zinn, Walter, 852  
Zonas, refinación por, 906





## CONVENIO DE PERMISO

LEA POR FAVOR CUIDADOSAMENTE LOS SIGUIENTES TÉRMINOS Y CONDICIONES ANTES DE ABRIR EL PAQUETE. ENTRE OTRAS COSAS, ESTE CONVENIO AUTORIZA A USTED A UTILIZAR EL SOFTWARE Y CONTIENE DESCARGOS DE SEGURIDAD Y GARANTÍA. AL ABRIR EL PAQUETE, USTED ACEPTA Y CONVIENE EN LOS TÉRMINOS Y CONDICIONES DE ESTE CONVENIO. SI NO ACEPTA LOS TÉRMINOS DE ESTE CONVENIO, NO ABRA EL PAQUETE Y DEVUÉLVALO DE INMEDIATO SIN ABRIRLO.

### PERMISO.

Sujeto a lo que aquí se estipula, por el presente documento Prentice-Hall, Inc. ("PH") concede a usted un permiso no exclusivo e intransferible para utilizar la versión en código, objeto del producto de software de computadora ("Software") contenido en el paquete, en una sola computadora del tipo que se identifica en el paquete.

### SOFTWARE

PH proporcionará a usted el Software en medios en forma de código objeto legible por la máquina.

### TÉRMINO Y CARGOS DEL PERMISO.

El término de este permiso comienza a la entrega del Software a usted y es perpetuo, a menos que se dé por terminado por incumplimiento o por otros motivos que aquí se exponen.

### TÍTULO.

El título, y el derecho de propiedad, y los derechos de propiedad intelectual de y al Software y la Documentación permanecerán en manos de PH y/o proveedores a PH de programas contenidos en el Software. El Software se le proporciona para su propio uso interno al amparo de este permiso. Este permiso no incluye el derecho a otorgar subautorizaciones, y es personal para usted y, por tanto, no podrá ser asignado (por acción legal u otro medio) ni transferido sin previo consentimiento por escrito de PH. Usted reconoce que el Software en forma de código fuente conserva su carácter de secreto comercial confidencial de PH y/o sus proveedores y, por consiguiente, acepta no intentar descifrar ni descompilar, modificar, desensamblar, descifrar el diseño ni preparar obras derivadas del Software, ni desarrollar un código fuente correspondiente al Software, ni permitir a sabiendas que otros lo hagan. Asimismo, usted no podrá copiar los demás materiales escritos que acompañan al Software.

### ACTUALIZACIONES.

Este permiso no le concede derecho, permiso ni participación alguna en ni a cualquier mejora, modificación, expansión o actualización del Software y la Documentación. Las actualizaciones, de estar disponibles, podrán ser obtenidas por usted a los precios y en los términos y condiciones estándar de PH vigentes en ese momento.

### GARANTÍA LIMITADA Y DESCARGO.

PH garantiza que el medio que contiene el Software, si ha sido suministrado por PH, está libre de defectos de materiales y mano de obra en condiciones de uso normal por un periodo de sesenta (60) días contados a partir de la fecha en que usted adquirió el permiso correspondiente.

ÉSTA ES UNA GARANTÍA LIMITADA Y ES LA ÚNICA GARANTÍA QUE PH OFRECE. EL SOFTWARE SE SUMINISTRA "COMO ESTÁ" Y PH RECHAZA ESPECÍFICAMENTE TODA GARANTÍA DEL TIPO QUE SEA, YA SEA EXPRESA O IMPLÍCITA, PERO NO LIMITADA A, LA GARANTÍA IMPLÍCITA DE COMERCIALIZACIÓN E IDONEIDAD PARA UN PROPÓSITO EN PARTICULAR. ASIMISMO, LA COMPAÑÍA NO ASEGURA, GARANTIZA NI HACE PROTESTA ALGUNA RESPECTO AL USO, NI A LOS RESULTADOS DEL USO, DEL SOFTWARE EN TÉRMINOS DE CORRECCIÓN, EXACTITUD, CONFIABILIDAD, VIGENCIA O CUALQUIER OTRO CONCEPTO, Y NO ASEGURA QUE EL FUNCIONAMIENTO DE ALGÚN SOFTWARE ESTARÁ LIBRE DE INTERRUPCIONES O ERRORES. LA COMPAÑÍA RECHAZA EXPRESAMENTE TODA GARANTÍA NO ASENTADA AQUÍ. NINGUNA INFORMACIÓN O CONSEJO ORAL O ESCRITO DADO POR PH O POR CUALQUIER REPRESENTANTE, AGENTE, EMPLEADO U OTRA PERSONA DE PH CREARÁ, MODIFICARÁ NI AMPLIARÁ UNA GARANTÍA, NI EN MODO ALGUNO AUMENTARÁ EL ALCANCE DE LA GARANTÍA PRECEDENTE, NI TAMPOCO NINGUNA PERSONA SUBAUTORIZADA O ADQUIRENTE PODRÁ CONFIAR EN INFORMACIÓN O CONSEJO ALGUNO DE ESA ÍNDOLE. Si el medio es expuesto a accidente, abuso o uso indebido; o si usted viola los términos de este Convenio, entonces esta garantía cesará de inmediato. Esta garantía no será aplicable si el Software es utilizado en o en combinación con hardware o programas distintos de la versión no modificada del hardware y los programas con los que el Software fue proyectado para ser utilizado, como se describe en la documentación.

### LIMITACIÓN DE RESPONSABILIDAD

A continuación se exponen los únicas y exclusivas compensaciones por daño o pérdida a disposición de usted, relacionadas de algún modo con el Software. EN NINGUNA CIRCUNSTANCIA Y AL AMPARO DE NINGUNA TEORÍA LEGAL, AGRAVIO, CONTRATO U OTRO CONCEPTO SERÁ PH RESPONSABLE ANTE USTED O CUALQUIER OTRA PERSONA POR CUALESQUIERA DAÑOS INDIRECTOS, ESPECIALES, INCIDENTALES O CONSECUENTES DEL CA-

RÁCTER QUE SEA, INCLUYENDO, SIN LIMITACIÓN ALGUNA, DAÑOS POR PÉRDIDA DE BUENA REPUTACIÓN, PÉRDIDA DE UTILIDADES, PARO DEL TRABAJO, FALLA O MAL FUNCIONAMIENTO DE COMPUTADORAS, O POR CUALESQUIERA OTROS DAÑOS O PÉRDIDAS COMERCIALES, O POR CUALESQUIERA OTROS DAÑOS, AUN EN EL CASO DE QUE PH HAYA SIDO INFORMADA DE LA POSIBILIDAD DE TALES DAÑOS, O POR CUALQUIER OTRA RECLAMACIÓN HECHA POR PARTE ALGUNA. LOS TERCEROS PROVEEDORES DE PROGRAMAS DE PH NO OFRECEN NINGUNA GARANTÍA, NI SON RESPONSABABLES ANTE USTED EN NINGÚN SENTIDO. La única y exclusiva obligación y responsabilidad de PH y la exclusiva compensación para usted será: a elección de PH, (i) la reposición del medio defectuoso; o (ii) la reparación o corrección del medio defectuoso si está al alcance de PH, de modo que se ajuste a la garantía antes citada; o (iii) Si PH es incapaz de reponer o reparar, usted podrá dar por terminado este permiso devolviendo el Software. Sólo si usted informa a PH acerca de su problema durante el período de garantía aplicable, PH estará obligado a dar cumplimiento a esta garantía. Usted puede ponerse en contacto con PH a fin de informar a PH acerca del problema como sigue:

CIERTOS ESTADOS O JURISDICCIONES NO PERMITEN LA EXCLUSIÓN DE GARANTÍAS O LIMITACIONES IMPLÍCITAS, O LA EXCLUSIÓN DE DAÑOS CONSECUENTES, POR LO QUE LAS LIMITACIONES O EXCLUSIONES PRECEDENTES PUEDEN NO SER APLICABLES A USTED. ESTA GARANTÍA LE OTORGA DERECHOS JURÍDICOS ESPECÍFICOS, Y USTED PUEDE TENER OTROS DERECHOS QUE VARÍAN SEGÚN EL ESTADO O JURISDICCIÓN.

### DIVERSOS.

Si alguna de las disposiciones de este Convenio es considerada como no aplicable, no exigible o ilegal en ciertas circunstancias por la razón que sea, tal decisión no afectará la validez o exigibilidad (i) de dicha disposición en otras circunstancias o (ii) de las disposiciones restantes aquí asentadas en cualesquiera circunstancias, y dicha disposición será reformada en y sólo en la medida necesaria para hacerla aplicable, exigible y legal en tales circunstancias. Todos los encabezados se incluyen exclusivamente por conveniencia y no serán tenidos en cuenta en la interpretación de este Convenio. Este convenio estará gobernado por, e interpretado a la luz de la legislación del estado de Nueva York, en la medida en que dicha legislación se aplica a los convenios entre residentes del estado de Nueva York, establecidos y destinados a ser ejecutados en su totalidad dentro de Nueva York, salvo lo que de conformidad con las reglas y reglamentos del Gobierno de E.U.A. deba ser gobernado por la legislación federal.

USTED RECONOCE QUE HA LEÍDO ESTE CONVENIO, LO HA COMPRENDIDO, Y ACEPTA SUJETARSE A SUS TÉRMINOS Y CONDICIONES. USTED ACEPTA ADEMÁS QUE ESTE CONVENIO ES LA DECLARACIÓN COMPLETA Y EXCLUSIVA DEL CONVENIO ENTRE NOSOTROS QUE SUSTITUYE CUALQUIER PROPUESTA O CONVENIO PREVIO, ORAL O ESCRITO, Y CUALQUIER OTRA COMUNICACIÓN ENTRE NOSOTROS EN RELACIÓN CON EL ASUNTO OBJETO DE ESTE CONVENIO.

### DERECHOS RESTRINGIDOS DEL GOBIERNO DE E.U.A.

El uso, reproducción o divulgación por parte del Gobierno está sujeto a restricciones expuestas en los subapartados del (a) al (d) de la cláusula de Derechos Comerciales Restringidos a Computadoras de FAR 52.227-19 cuando resulten aplicables, o en el subapartado (c) (1) (ii) de la cláusula de Derechos en Datos Técnicos y Software de Computadora de DFARS 252.227-7013, y en cláusulas similares del NASA FAR Supplement.

### Requerimientos mínimos del sistema

PC:	Macintosh:
-Windows 98/Me/2000/NT/XP Professional	- Power PC con OS 8.1 o posterior
- Procesador Pentium II 233 MHz	- 64 MB de memoria RAM y memoria virtual habilitada
- 64 MB de memoria RAM	- Resolución de pantalla de 800 x 600 píxeles
- Resolución en pantalla de 800 x 600 píxeles	- Monitor a color con capacidad para desplegar más de mil colores
- Monitor a color con capacidad para desplegar más de mil colores	- Se recomienda tener una tarjeta de sonido
- Se recomienda tener una tarjeta de sonido	- Unidad CD-ROM de 4x
- Unidad CD-ROM de 4x	- Altavoces
- Altavoces	- Netscape Navigator/Communicator 4.75 o superior. (El CD-ROM incluye el instalador de Netscape Communicator 4.78 (c)1995-2001).
- Netscape Navigator/Communicator 4.75 o superior e Internet Explorer 5.5 o superior.	** NOTA: Netscape 6 y superiores, o cualquier versión de Microsoft Internet Explorer, NO son compatibles.
** NOTA: Netscape 6 y superiores NO son compatibles.	- Plug-in Macromedia Shockwave 8.5 (c)1985-2001
- Plug-in Macromedia Shockwave 8.5 (c)1985-2001	- Plug-in Macromedia Shockwave 8.5 (c)1985-2001
- Plug-in Netscape Chime 2.6 SP3 (c)2001	- Plug-in Chemscape Chime 2.6 SP3 (c)2001
- Plug-in Apple QuickTime 5	- Plug-in Apple QuickTime 5



## FACTORES DE CONVERSIÓN Y RELACIONES

### Longitud

Unidad SI: metro (m)

$$1 \text{ Km} = 0.62137 \text{ mi}$$

$$1 \text{ mi} = 5280 \text{ ft}$$

$$= 1.6093 \text{ km}$$

$$1 \text{ m} = 1.0936 \text{ yd}$$

$$1 \text{ pulg} = 2.54 \text{ cm (exactamente)}$$

$$1 \text{ cm} = 0.39370 \text{ pulg}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

### Masa

Unidad SI: kilogramo (kg)

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

$$1 \text{ lb} = 453.59 \text{ g}$$

$$= 16 \text{ oz}$$

$$1 \text{ uma} = 1.66053873 \times 10^{-24} \text{ g}$$

### Temperatura

Unidad SI: Kelvin (K)

$$0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$$

$$= -459.67^\circ\text{F}$$

$$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273.15$$

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

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

### Energía (derivada)

Unidad SI: Joule (J)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

$$1 \text{ J} = 0.2390 \text{ cal}$$

$$= 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

### Presión (derivada)

Unidad SI: Pascal (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2$$

$$= 1 \text{ kg}/\text{m}\cdot\text{s}^2$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$$

$$= 760 \text{ torr}$$

$$= 14.70 \text{ lb}/\text{pulg}^2$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

### Volumen (derivada)

Unidad SI: metro cúbico (m<sup>3</sup>)

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= 1 \text{ dm}^3$$

$$= 10^3 \text{ cm}^3$$

$$= 1.0567 \text{ ct}$$

$$1 \text{ gal} = 4 \text{ ct}$$

$$= 3.7854 \text{ L}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$$

$$1 \text{ pulg}^3 = 16.4 \text{ cm}^3$$

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS ÚTILES

Serie de actividades de los metales	Tabla 4.5
Radios atómicos y iónicos	Figura 7.6
Radios Atómicos	Figura 7.5
Entalpías medias de enlace	Tabla 8.4
Longitudes medias de enlace	Tabla 8.5
Ácidos y bases fuertes comunes	Tabla 4.2
Espectro electromagnético	Figura 6.4
Configuraciones electrónicas de los elementos	Figura 6.28
Electronegatividades de los elementos	Figura 8.6
Resumen del comportamiento electrolítico de compuestos iónicos y moleculares solubles comunes	Tabla 4.3
Grupos funcionales comunes en compuestos orgánicos	Tabla 25.4
Unidades base del SI	Tabla 1.4
Prefijos selectos empleados en el sistema métrico	Tabla 1.5
Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua	Tabla 4.1